

PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRANSPORTE
ELECTRÓNICO EN NANOESTRUCTURAS METÁLICAS A
BAJAS TEMPERATURAS

JUAN JOSÉ RIQUELME BALLESTA

PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRANSPORTE
ELECTRÓNICO EN NANOESTRUCTURAS
METÁLICAS A BAJAS TEMPERATURAS

Memoria que presenta

JUAN JOSÉ RIQUELME BALLESTA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por el
Departamento de Física de la Materia Condensada de la
Universidad Autónoma de Madrid



dirigida por

PROF. GABINO RUBIO BOLLINGER

17 de junio de 2008

Madrid, 17 de junio de 2008.

*A mi hermana,
Alicia,
y a mis padres,
José y Esperanza*

AGRADECIMIENTOS

Son varias las personas a las que debo hacer constar mi agradecimiento, pues me han ayudado en el proceso de elaboración de este trabajo.

Me gustaría empezar dando las gracias a Gabino Rubio, no sólo por la cantidad de conocimientos que me ha enseñado en muchos aspectos (y no sólo científicos), sino también por su apoyo, su motivación y dirección, y por haberme hecho en algún grado partícipe de su penetrante visión de la realidad. Me sentiría satisfecho si fuera capaz de conservar una mínima parte de la experiencia acumulada toda mi vida.

También he de agradecer a Nicolás Agraït tanto por el apoyo prestado como por el placer de compartir sus singulares aportaciones, por lo que ha sido muy instructivo pasar estos años a su lado.

A Sebastián Vieira por animarme, darme su apoyo y mostrarme el camino de la investigación y aconsejarme durante todos estos años.

A los profesores del Laboratorio de Bajas Temperaturas, José Gabriel Rodrigo, Hermann Suderow, Miguel Á. Ramos, Farkhad Aliev y Raúl Villar, por su ayuda en múltiples ocasiones y a Christian Obermair y Carlos Untiedt durante sus estancias en el Laboratorio. En especial, a Roel Smit, por sus aportaciones en tantas discusiones entre diapasones, microscopios y cafés.

A Álvaro Martín Rodero, Alfredo Levy Yeyati, J. C. Cuevas y Laura de la Vega del Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la UAM, con quienes he tenido la oportunidad de colaborar a lo largo de estos años sus resultados teóricos como las discusiones que han enriquecido este trabajo.

A mis compañeros en el grupo, el laboratorio y el departamento, con los que he compartido tantas horas, tareas y comidas – especialmente a Rubén, Óscar y Eduardo, con los que he recorrido un camino muy largo – y los que han estado después: Andrés, Ahmad, Belén, Bisher, Carlos, David, Guillermo, Isabel, Juan, María, Rocío y Vanesa.

A la gente del departamento que me ha ayudado, en especial a los técnicos Andrés, Jose, José Luis, Rosa y Santiago, y a Elsa por su asistencia.

A mis amigos Gorka, Rubén, Luis e Íñigo, que junto con Tere (gracias por las correcciones), Marina, María Eugenia, Natalia, Rubén y Raquel, son una segunda familia para mí, y a todas las alineaciones del 5^oC y 5^oB.

Ha de constar mi profundo agradecimiento hacia mi familia, por su apoyo incondicional, sin el que este trabajo no se hubiera realizado: María, Paco, Juan y Lola, a Dolores, y a mis abuelos Dolores y Pepe.

Para terminar, no me queda más que reconocer a mi hermana Alicia y a mis padres José y Esperanza, la enorme deuda que tengo con ellos.

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras xi

1	INTRODUCCIÓN	1
2	MÉTODOS EXPERIMENTALES DE MICROSCOPIA DE SONDA PRÓXIMA A BAJAS TEMPERATURAS	3
2.1	El Microscopio de Efecto Túnel.	4
2.1.1	Corriente eléctrica en el régimen de túnel.	5
2.1.2	Funcionamiento del STM.	8
2.1.3	La Unión de Rotura Controlada Mecánicamente.	15
2.2	El Microscopio de Fuerzas Atómicas.	19
2.2.1	Funcionamiento del AFM.	22
2.3	Criogenia.	29
2.4	Conclusiones.	32
3	TRANSPORTE ELECTRÓNICO A TRAVÉS DE CONTACTOS MESOSCÓPICOS ENTRE METALES	33
3.1	El Formalismo de Landauer-Büttiker	35
3.2	Motivación	39
3.3	Transporte en contactos en el estado superconductor	40
3.3.1	Estructura de la curva IV	41
3.4	Obtención de los coeficientes de transmisión	44
3.5	Montaje experimental	49
3.5.1	Fabricación de los contactos atómicos	50
3.5.2	Señales Eléctricas	51
3.6	Canales de conductancia en nanocontactos de Pb	54
3.6.1	Obtención de $\{\tau_n\}$	54
3.6.2	Desorden en los contactos	66
3.7	Conclusiones	71
4	PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCONTACTOS METÁLICOS	73
4.1	Nanocontactos y cadenas atómicas	76
4.1.1	Fabricación de los nanocontactos metálicos	77
4.1.2	Cadenas atómicas	82
4.2	Caracterización de la forma de los nanocontactos	89
4.3	Propiedades mecánicas en nanocontactos	93

4.3.1	Modelo de deformación plástica y elástica en un ciclo de elongación y contracción	95
4.4	Efectos de superficie en nanocontactos y cadenas atómicas	96
4.4.1	Deformación elástica en el modelo de rodajas.	98
4.4.2	Rotura del cuello.	100
4.4.3	Cadenas atómicas.	104
4.5	Conclusiones	110
5	CONCLUSIONES	113
	BIBLIOGRAFÍA	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Ilustración tomadade la referencia [1] donde se ilustra el principio de una sonda local: el suave contacto con un <i>nano-dedo</i> . Si la interacción entre la punta y la muestra decae lo suficientemente rápido a escala atómica, solamente los dos átomos que se encuentran más próximos entre si son capaces de <i>sentirse</i> . 3
Figura 2.2	Aproximación de la barrera túnel por un potencial cuadrado de anchura l y altura ϕ . 4
Figura 2.3	Esquema del diagrama de energías para el proceso de túnel de un electrón desde un electrodo L a un estado desocupado del electrodo R . Los dos conductores están separados una distancia l y el terminal positivo del voltaje de polarización V está aplicado en el electrodo L . La función de trabajo para cada uno de los electrodos es ϕ_L, ϕ_R , el potencial de la barrera túnel se modifica por la presencia de cargas imágenes en las superficies de los dos electrodos representados por una línea discontinua. La densidad de estados del electrodo izquierdo $\rho_L(E)$ y derecho $\rho_R(E)$ que hemos dibujado en este esquema corresponde a un gas de electrones libres. La zona sombreada corresponde a los estados ocupados a temperatura 0 K, que siguen la distribución de Fermi-Dirac que llega hasta la energía de Fermi de cada electrodo: μ_L, μ_R . 6
Figura 2.4	Elementos que forman los dispositivos de movimiento 9
Figura 2.5	Piezotubo 10

- Figura 2.6 Esquema del movimiento grueso. En (a) se muestra la red de resistencias, donde cada pata que se representa a través de una capacidad similar que consideraremos de igual valor, 1,5 pF, se conecta a través de una resistencia. En (b) se muestra una vista tridimensional del sistema, donde se aprecia el sistema de guiado del elemento móvil, un prisma, sobre el cuerpo del STM que actúa como base fija. En (c) se muestra el esquema del movimiento ideal: en t_1 a la pata 1 se le aplica una diferencia de potencial V_{ramp} , que produce una deformación de cizalla. El elemento móvil no se desplaza ya que las otras tres patas lo sujetan. En t_2 , t_3 y t_4 se muestra el movimiento cada una de las patas se deforma una a una, sin que el elemento móvil se desplace. Finalmente, las cuatro patas vuelven a la posición inicial empujando y desplazando el elemento móvil. En (d) se muestran los voltajes en cada una de las patas. 12
- Figura 2.7 Esquema del circuito de retroalimentación utilizado en los experimentos en los que controlamos la distancia z . La corriente túnel $I_{\text{túnel}}$ es amplificada mediante un convertidor corriente-voltaje. Esta señal se introduce en un sistema de control PI, cuya salida controla el voltaje que se aplica entre los electrodos de un transductor piezoeléctrico que controla la distancia entre punta y muestra. 15
- Figura 2.8 Vista esquemática superior y lateral de la unión de rotura mecánicamente controlada. Consta de un hilo del material a estudiar al que se le hace una muesca (a), fijada por dos gotas de pegamento (b) a un sustrato flexible (c). Aplicando una deformación en la dirección z se produce una deformación en la dirección x que provoca la rotura del hilo. El resto de símbolos representan a los actuadores piezoeléctricos (d), los soportes (e) y es el tornillo micrométrico (f). 16

- Figura 2.9 El sustrato flexible (a) se encuentra introducido entre un dos soportes (b) y un tornillo micrométrico (c). Este tornillo se mueve accionado por un motor (d) para romper la unión. Dos actuadores piezoeléctricos (e) proporcionan un rango de movimientos más pequeño, necesario para fabricar contactos atómicos una vez producida la rotura. 17
- Figura 2.10 Fuerza calculada correspondiente a la dependencia de la fuerza frente a la distancia de separación entre la punta y la muestra, z representadas respectivamente por una esfera de radio $R = 10$ nm y un plano. La contribución electrostática muestra una dependencia F vs z^{-1} , con $\Delta V = 1$ V. La contribución de vdW es F vs z^2 mayor que la contribución electrostáticas para distancias $< z < 4$ nm, con $A_{Au} = 4,4 \times 10^{-19}$ J [2]; a distancias menores de 1 nm aparecen las contribuciones de la fuerzas de corto alcance, para la que se ha supuesto la correspondiente las fuerzas de adhesión, con $z_m = -80$ pm, $\lambda = 45$ pm y $E_b = 0,7$ eV. 20
- Figura 2.11 Dimensiones, sistemas de coordenadas y notación utilizada para describir la flexión del fleje de sección rectangular, cuyas dimensiones longitud L , anchura w y grosor h . Este fleje está sometido a una fuerza de flexión F en la dirección z aplicada en su punta, provocando la deformación del fleje, que en su extremo está caracterizada por la deformación Δz y el ángulo θ . 23
- Figura 2.12 Ilustración de algunos de los métodos de detección de la flexión de un fleje. 26
- Figura 2.13 Espectro de la potencia espectral de deflexión (puntos) obtenido numéricamente de un fleje de Au a 4,2 K. La línea corresponde a una función lorentziana con $k = 75$ N/m y el origen del eje de frecuencias es 4312,6 Hz y el factor de calidad $Q = 9000$. Se han tomado 6×10^8 muestras a una frecuencia de muestreo es 100 kHz. 27

- Figura 2.14 Microscopio combinado AFM y STM. Un hilo del material a estudiar (Au) se fija al cuerpo del microscopio por un extremo. En el extremo contrario se acercan dos electrodos de mismo material (Au) que pueden actuar como un STM. Uno de ellos, el superior en este caso, se utiliza para detectar la deformación del hilo de Au. Cuando formamos un nanocontacto utilizando el STM inferior, este hilo actúa como un sensor de fuerzas, y es posible medir la deformación del hilo fijando la corriente del STM auxiliar. Una imagen de este microscopio se muestra el inserto. 28
- Figura 2.15 Esquema del criostato utilizado en los experimentos de fuerzas y el bote donde se aloja el microscopio. 30
- Figura 3.16 Esquema del transporte electrónico a través de un contacto puntual entre metales. Según la relación entre la anchura del contacto d , el recorrido libre medio ℓ y la longitud de onda de los electrones de conducción λ_F es necesario tratar el transporte electrónico en distintos regímenes. De izquierda a derecha se representa: el régimen clásico, el régimen balístico y el régimen totalmente cuántico. 34
- Figura 3.17 Representación esquemática del modelo que se utiliza para describir la corriente a través de un conductor en el régimen balístico. Los reservorios son los electrodos izquierdo y derecho, que proporcionan electrones a la región S con una distribución de energías que corresponden a sus potenciales químicos μ_L y μ_R y temperaturas T_L y T_R . Estos electrones, transmitidos o reflejados en la región S , son absorbidos por los reservorios. 36

- Figura 3.18 En el panel superior se muestra la evolución de la transmisión total ($\sum \tau_n$) y el número de canales abiertos en función de la separación de los electrodos (Δx) al romper una unión de Al utilizando una MCBJ a 30 mK [3]. La separación aumenta de izquierda a derecha con el tiempo (eje inferior), rompiendo el contacto a un ritmo de 0,5 pm/s hasta llegar al régimen túnel ($\Delta x > 0$). Los valores $\{\tau_n\}$ se muestran en el panel inferior. La indeterminación en la transmisión se estima menor del 1 % para los canales con símbolos \bullet y del 3 % para los canales con símbolos \circ . Los cambios abruptos en la transmisión total se señalan con líneas verticales. 38
- Figura 3.19 Conductancia G en función de la distancia entre electrodos. Las muestras corresponden a Pb, Al, Nb y Au en el estado superconductor a bajas temperaturas [4]. La separación aumenta de izquierda a derecha, rompiendo el contacto hasta llegar al régimen de túnel. Mientras se rompe el contacto, se midieron curvas IV con las que se obtiene el número de canales de conducción en cada región o una cota inferior de dicho número (símbolo \ddagger). El origen del eje de distancias corresponde al punto de ruptura del contacto. 39
- Figura 3.20 Esquema del proceso de reflexión de Andreev. Un electrón del electrodo en el estado normal (\bullet) se ve reflejado como un hueco (\circ) y crea un par de Cooper en electrodo en el estado superconductor cuando el voltaje aplicado V es menor que Δ . 41
- Figura 3.21 Curvas IV en unidades reducidas correspondientes a un solo canal de conducción para distintas transmisiones a temperatura cero, según [5]. Las inflexiones corresponden al inicio de las reflexiones de Andreev de orden n a energías $eV_n = 2\Delta/n$. 42
- Figura 3.22 Esquema de los procesos de transferencia de carga que dan lugar a la estructura subarmónica de gap en la corriente que circula entre dos electrodos en el estado superconductor: túnel de cuasipartículas (a), reflexión de Andreev (b), reflexión de Andreev múltiple (c) y sus contribuciones asociadas a la corriente. 43

- Figura 3.23 Curvas IV con transmisión total $\mathcal{T} = \sum_n \tau_n = 0,9$ que corresponden a situaciones ideales en el caso de un metal en el estado normal (panel izquierdo) y en el estado superconductor (panel derecho). En el estado normal, en este rango de voltajes donde se supone que τ_n no depende de V , se tiene una recta cuya pendiente sólo depende de $\sum_n \tau_n$ y no de los valores particulares de τ_n . En el caso correspondiente al estado superconductor, utilizando las curvas calculadas por Cuevas *et al.* [5], se han elegido tres combinaciones: (a) $\tau_1 = 0,900$, $\tau_2 = 0,000$, (b) $\tau_1 = 0,700$, $\tau_2 = 0,200$ y (c) $\tau_1 = 0,500$, $\tau_2 = 0,400$. El valor del *gap* superconductor es $\Delta = 1,350$ mV. A voltajes $V \gg \Delta/e$ se tiene que $G|_{\text{normal}} = G|_{\text{super}} = 0,9 G_0$. 45
- Figura 3.24 Esquema del proceso de minimización correspondiente al caso de dos canales con transmisión total 1. El sistema parte de una configuración inicial (0). Después, da un paso hasta la siguiente configuración (1) ya que χ^2 es menor. Lo mismo ocurre en el siguiente paso, sólo que ahora la nueva configuración (2) está cercana a un mínimo local. Así, la siguiente variación hasta (3) resulta en una configuración con mayor error, que puede ser aceptada de acuerdo con la probabilidad $p = \exp - (\Delta\chi^2/k_B\Theta)$. Gracias a que existe esta probabilidad de aceptar (3) es posible alcanzar el mínimo global en el siguiente paso (4). 47
- Figura 3.25 Esquema del montaje experimental utilizado en la medidas de las curvas IV de los contactos atómicos. El contacto está representado por el símbolo $\triangleright\triangleleft$. 51
- Figura 3.26 Esquema de los circuitos electrónicos empleados como voltímetro (izquierda) y amperímetro. El voltímetro consta de un amplificador de instrumentación AD625 seguido de un amplificador que invierte la señal cuya función de transferencia es igual a la de un filtro de paso bajo de primer orden, $f_{3\text{dB}} = 3,4$ kHz. El amperímetro consta de un amplificador OPA 602. La entrada inversora de este amplificador está conectada al hilo por el que circula la corriente y realimentada a través de una red, que consta de una resistencia R_F y una capacidad C_F . La entrada no inversora está conectada al voltaje de polarización V_{bias} . 53

- Figura 3.27 Panel (a): conductancia de un contacto en función de la distancia entre electrodos, calibrada según la curva que se muestra en el panel (b). Se observan saltos en la conductancia correspondientes a las reorganizaciones de los átomos que forman el contacto. El voltaje entre los electrodos es de 10 mV. Panel (b): corriente en función de la distancia en el régimen túnel. El voltaje entre los electrodos es $V_{\text{bias}} = 100$ mV. La temperatura medida en el cuerpo de la MCBJ es 1,8 K. 55
- Figura 3.28 Resultado del proceso de análisis de una curva IV en un contacto de Pb en el estado superconductor creado utilizando MCBJ a 1,6 K. 57
- Figura 3.29 Panel izquierdo: curvas IV correspondientes a distintas realizaciones de contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ y sus correspondientes ajustes. Se observan inflexiones a voltajes $V_n = 2\Delta/en$ asociadas a las reflexiones de Andreev. Panel derecho: $\{\tau_n\}$ correspondientes a las curvas IV del panel (a). Los índices del canal están numerados de menor a mayor según disminuye su transmisión τ_n . 58
- Figura 3.30 Los paneles muestran $\{\tau_n\}$ para cada una de las realizaciones que hemos considerado en el experimento. Corresponden de izquierda a derecha a contactos con conductancia $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10$ y $15 G_0$. Nótese el cambio de escala en el eje de abscisas. 59
- Figura 3.31 Estimaciones de las funciones $P(T)$, $P_{\text{norm}}(T)$ correspondientes a contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ en color negro, rojo, verde, azul y cian respectivamente. La línea de trazo más fino en el panel derecho corresponde a una distribución difusiva según (3.11). 60
- Figura 3.32 Distribución de probabilidad de canales de transmisión para un contacto metálico en el régimen difusivo según la ecuación (3.11). 61
- Figura 3.33 Panel izquierdo: la función $Q(T)$ para un conductor difusivo (negro) y para un contacto balístico (rojo). Panel derecho: estimación de la función $Q(T)$ en contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ en color negro, rojo, verde, azul y cian respectivamente. La línea de trazo discontinuo corresponde a la distribución difusiva. 62

Figura 3.34	Disposiciones de los átomos en el cuello, utilizados en el modelo para calcular $\{\tau_n\}$ y resultado de estos cálculos en Pb. 63
Figura 3.35	Conjunto de coeficientes de transmisión calculados para estructuras geométricas idealizadas formadas por Pb (●) y Au (○) en los que el número de átomos en las capas que forman el cuello es (a) 18-12-18, (b) 18-12-12-18 y (c) 31-27-27-31. 64
Figura 3.36	Conjunto de coeficientes transmisión calculado en contactos atómicos con una estructura X3, X6, X12, X18 y X27 en Au, Al y Pb. La transmisión total \mathcal{T} de cada contacto aparece en la leyenda. 64
Figura 3.37	Comparación entre las estimaciones de la función $Q(T)$ correspondientes a los cálculos en Au, Pb y Al y los obtenidos del experimento en contactos de Pb de distinta transmisión total. La línea de trazo discontinuo, que corresponde a la distribución difusiva, se incluye como comparación. 65
Figura 3.38	Conductancia de contactos de Au y Pb en función de la distancia entre los electrodos z con distinto grado de orden cristalino. 67
Figura 3.39	Conjunto $\{\tau_n\}$ correspondiente a realizaciones de contactos con $G = 10 G_0$ ordenados (a) y desordenados (b), y $G = 15 G_0$ ordenados (c) y desordenados (d). 67
Figura 3.40	Estimación de $P(T)$ para realizaciones ordenadas (negro) y desordenadas (rojo) de los contactos con $\mathcal{T} = 10$, panel (a) y $\mathcal{T} = 15$, panel (b). 68
Figura 3.41	Configuraciones atómicas en una capa de 19 átomos correspondientes a $\sigma = 0,05$ (izda.), $\sigma = 0,1$ (centro) y $\sigma = 0,2$. 69
Figura 3.42	Panel (a): conjunto promediado de transmisiones para contatos de Pb de 18 átomos de sección. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la transmisión. El grado de desorden σ es respectivamente 0.05 (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). Panel (b) Canales de trasmisión para cada una de las simulaciones teóricas que intervienen en el promedio. Las curvas han sido trasladadas horizontalmente y corresponden a valores de σ 0,2 (izda.), 0,1 (centro) y 0,05 (dcha.). 69

- Figura 3.43 Comparación entre la estimación de $Q(T)$ hallada en el experimento para transmisiones totales en el rango de 10 a 15 (\square) y el cálculo de $Q(T)$ para Pb y Au aumentando el grado de desorden σ : 0 (en negro), 0,05 (en rojo), 0,1 (en verde) y 0,2 (en azul). La línea discontinua es la correspondiente la distribución en el caso difusivo. 70
- Figura 4.44 Deformación uniaxial. 74
- Figura 4.45 Deformación de cizalla. 75
- Figura 4.46 Esquema de un ciclo de indentación en el que se forma y se rompe un contacto de unos pocos átomos de sección. La punta del STM, inicialmente en el régimen de túnel (A), se acerca a una muestra hasta que se produce un contacto de un átomo (B), que en el caso del Au tiene una conductancia de $1 G_0$. Si se sigue moviendo la punta en el mismo sentido (C), la sección mínima del contacto aumenta, involucrando un número mayor de átomos. Si ahora se invierte el sentido del movimiento de la punta (D), elongando el contacto, la estructura se deforma y se reduce el número de átomos que forman la parte más estrecha. Antes de separar los dos electrodos totalmente, se produce un contacto en el que sólo hay un átomo entre los dos electrodos (E). Cuando se rompe este último contacto, se vuelve al régimen de túnel (F). En el panel derecho se muestra una curva de conductancia correspondiente a la formación (línea roja) y ruptura de un contacto monoatómico en Au a 4,2 K. 78
- Figura 4.48 Uno de los electrodos es la punta de un STM, y el otro electrodo está montado sobre un sensor de fuerzas. Este sensor que es similar a un fleje, sufre una deformación elástica ante una fuerza externa (F_{ext}). 79
- Figura 4.47 Conductancia durante ruptura (línea negra) y formación de un nanocontacto en Pb, Pt (centro) y Au (derecha) a 4.2 K (Au y Pt) y 1.7 K (Pb). En todos los casos, el voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV. En el eje de ordenadas se muestra la conductancia en unidades de $G_0 = 2e^2/h$. En el eje de abcisas se muestra la deformación del elemento piezoeléctrico z . La distancia entre punta y muestra aumenta para valores de z positivos. 80

- Figura 4.49 Medida simultánea de la la fuerza (panel superior) y conductancia durante un ciclo de elongación (negro) y contracción al que se somete un nanocontacto de Au a 4,2 K, tomada de la referencia [6]. 81
- Figura 4.50 Primeras evidencias de la existencia de cadenas atómicas de Au. 82
- Figura 4.51 Curva de conductancia en función del desplazamiento entre los electrodos que muestra la fabricación de una cadena de átomos de Au a 4,2 K e histogramas correspondientes a 8200 ciclos de ruptura y formación de nanocontactos atómicos. 84
- Figura 4.52 Propiedades mecánicas de las cadenas atómicas de Au. 86
- Figura 4.53 Propiedades mecánicas de las cadenas atómicas de Au. 87
- Figura 4.54 Ilustración del modelo utilizado para estimar la forma de un nanocontacto al realizar una deformación plástica. El nanocontacto consta de una serie de piezas cilíndricas y sufre una serie de deformaciones plásticas. En cada deformación, una zona del material de longitud λ_i y sección de área A_i , se deforma hasta tener una nueva pieza de longitud $\lambda_i + \Delta z_i$ y sección A_{i+1} . La forma del nanocontacto queda determinada por los cilindros, con radios $\{R_i\}$ y longitudes $\{l_i\}$. 89
- Figura 4.55 Modelo de rodajas con forma cilíndrica. 91
- Figura 4.56 Evolución de la conductancia de un nanocontacto durante un ciclo de indentación en el que, una vez alcanzado un contacto con conductancia $G < 1G_0$, se invierte el sentido del movimiento y se contrae el contacto. 92
- Figura 4.57 Ilustración que recoge el modelo para las deformaciones plásticas y elásticas de un nanocontacto durante un ciclo de elongación (línea negra) y contracción en ausencia de contribución de las fuerzas de superficie. 95

- Figura 4.58 Medida simultánea de la conductancia (panel superior) y la fuerza durante un la elongación (negro) y la contracción de una cadena Au a 4,2 K sin llegar a romperla (a), y rompiéndola en el siguiente ciclo (b). En ambas figuras, se tira del nanocontacto hasta que se forma un contacto de un átomo, lo que está señalado por una conductancia cercana $1 G_0$. La constante elástica del hilo que sirve como sensor de fuerzas es de 180 N/m y el voltaje de polarización en $V_{\text{bias}} = 10$ mV. 97
- Figura 4.59 Notación en la deformación elástica de una rodaja cilíndrica. 100
- Figura 4.60 Fuerza en función del radio de la sección mínima del contacto, calculado utilizando la fórmula de Sharvin, correspondiente al ciclo de indentación de la figura 4.58a. Los puntos en negro (rojo) corresponden a la elongación (contracción) del nanocontacto. La línea verde es la envolvente de la curva de fuerzas durante al etapa de elongación (rama inferior) y contracción (rama superior). La contribución de la fuerza debida al cambio de la superficie para cada valor de R_S se halla como punto medio entre la envolvente de la contracción y la de la elongación, representada por una línea azul. 102
- Figura 4.61 Histograma de los valores del coeficiente de γ (a) y de σ_y (b) obtenidos del ajuste de 20 ciclos de indentación en nanocontactos de Au a 4,2 K. 103

- Figura 4.62 Curva de conductancia medida simultáneamente con la fuerza en función de la distancia entre los electrodos (Au, 4,2 K) durante la formación de una cadena (línea negra). Una vez roto el contacto (régimen de túnel) la fuerza mantiene un valor constante que se ha tomado como origen del eje de fuerzas. Dentro de la resolución experimental, no se aprecian contribuciones en el régimen de túnel hasta que se forma el contacto. El alcance de esta fuerza es de de unas pocas décimas de nm, y pueden ser atribuidas a la adhesión metálica entre dos puntas de Au. La constante elástica del fleje es 180 N/m y el voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV. En el inserto se puede apreciar el comportamiento exponencial de la corriente túnel, que se desvía ligeramente antes del salto al contacto del comportamiento exponencial. Este desviación se ha observado previamente midiendo la magnitud $\partial F/\partial z$ y se ha atribuido [7] a la elasticidad de los electrodos cuando la distancia entre las dos puntas metálicas es muy pequeña, lo que hace que disminuya la distancia entre los átomos más cercanos. 105
- Figura 4.63 Formación de una cadena una cadena atómica a 4,2 K, que se elonga (línea negra) y se contrae sin que se rompa, invirtiendo el sentido del movimiento al llegar al punto B, señalado por un círculo. Es posible distinguir que, durante la contracción, la curva de conductancia y de fuerza es prácticamente igual a la de elongación. Esta región, señaladas por las marcas A y B, es donde se considera como reversible estructuralmente. Cuando se contrae aún más, es posible apreciar diferencias entre las curvas de conductancia y fuerza. La marca C corresponde al punto de inicio de la cadena. 107
- Figura 4.64 Ciclo de formación y ruptura de un contacto de Au. Se parte desde el régimen de túnel (A) disminuyendo la distancia entre los electrodos hasta que se produce el salto al contacto (B) tras lo que se invierte el sentido del ciclo. el contacto de un átomo se elonga hasta su ruptura (C), y se vuelve al régimen de túnel hasta volver a alcanzar la separación original(D). El área sombreada corresponde a un trabajo de 0,7 eV. 108

Figura 4.65 La fila superior corresponde a los histogramas de 34 ciclos de elongación y contracción de cadenas atómicas. La fila inferior corresponde al análisis de 21 ciclos en la región estructuralmente reversible. Las columnas corresponden (de izquierda a derecha) a valor absoluto de la media de la fuerza durante la elongación y la contracción, al valor absoluto del trabajo asociado a la histéresis de la curva de fuerzas (W_H), al trabajo asociado a la parte de contracción del ciclo (W_c) y a la relación entre estos dos últimos valores. 109

INTRODUCCIÓN

DURANTE el siglo XX se ha explotado ampliamente el concepto de que la materia está constituida por átomos. Esta idea está en el origen de los avances en campos tan diversos de la física nuclear, la electrónica, la química o la biología. El desarrollo de la mecánica cuántica ha sido crucial para describir la materia a escala atómica. Desde un punto de vista experimental, sólo recientemente ha sido posible manipular estructuras a nivel atómico. La invención del microscopio de efecto túnel y del microscopio de fuerzas atómicas [8, 9] ha provisto a los científicos de unos instrumentos potentes, capaces de servirnos a escalas por debajo del nanometro para ver, manipular y estudiar los átomos individualmente.

Los sistemas nanométricos son objeto de un gran interés dada su importancia tanto desde un punto de vista tecnológico como básico. En estos sistemas de tamaño tan reducido es importante considerar sus propiedades partiendo desde el estudio de sus componentes individuales.

Dentro de las estructuras nanométricas constituidas por átomos individuales están los contactos entre metales (nanocontactos), que son objeto de amplio estudio en la comunidad científica [10]. Por otro lado, se ha encontrado anteriormente que entre algunos metales es posible formar cadenas de átomos suspendidas [11, 12], un sistema que, a pesar de su aparente simplicidad, reúne características distintivas. Estos sistemas son manejados de forma individual gracias a instrumentos derivados de las microscopías de sonda local que hacen posible el estudio de las propiedades mecánicas y de las propiedades del transporte electrónico.

Debido a que la función de onda electrónica se encuentra confinada en estructuras tan pequeñas, se presentan propiedades de transporte electrónico distintas a un sólido macroscópico. En particular, cuando se tiene un nanocontacto en el estado superconductor es accesible la determinación cuantitativa de parámetros fundamentales que condicionan el transporte electrónico tales como los coeficientes de transmisión de los canales de conductancia [4, 3]. Un estudio de la distribución de los coeficientes de transmisión en nanocontactos de Pb se presenta en el capítulo 3.

Además, las propiedades mecánicas en los nanocontactos y cadenas son distintas que en un sólido macroscópico. Dado que en los nanocontactos y cadenas es mayor la relación entre la superficie y el volumen en la región del contacto que en los especímenes macroscópicos, se espera que los efectos derivados de la tensión superficial jueguen un papel dominante. Los efectos de estas fuerzas se evidencian en el estudio de las propiedades mecánicas y del transporte electrónico en nanocontactos y cadenas atómicas de Au, que se lleva a cabo en el capítulo 4.

Desde un punto de vista técnico, estos experimentos requieren instrumentación específica, y son pocos los grupos que, a pesar del interés sobre estas nanoestructuras, han podido obtener resultados científicos relevantes, especialmente en lo que respecta a las propiedades mecánicas y a su relación con el transporte electrónico. En el capítulo 2 se presentan algunas de las técnicas experimentales entre las que se incluye un desarrollo de la unión de rotura controlada mecánicamente. Estas herramientas hacen posible el estudio los nanocontactos y cadenas que se desarrolla en los capítulos 3 y 4.

MÉTODOS EXPERIMENTALES DE MICROSCOPIA DE SONDA PRÓXIMA A BAJAS TEMPERATURAS

INTRODUCCIÓN.

Las técnicas de microscopía de sonda local asociadas a la invención del microscopio de efecto túnel [8, 13] (STM) y el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) [9], han permitido durante las últimas décadas llevar a cabo experimentos con átomos individuales. Estos métodos consisten en utilizar una sonda que se aproxima a una superficie y que es capaz de detectar una interacción local de la sonda con los átomos de la superficie, como se muestra en la figura 2.1.

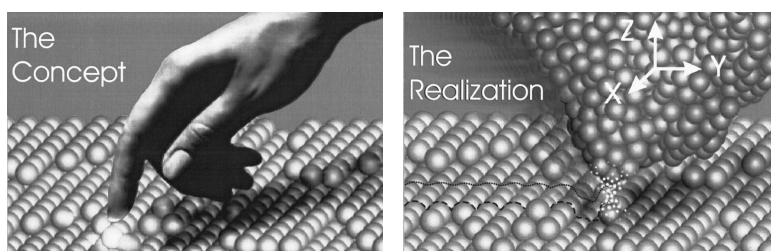


Figura 2.1: Ilustración tomada de la referencia [1] donde se ilustra el principio de una sonda local: el suave contacto con un *nano-dedo*. Si la interacción entre la punta y la muestra decae lo suficientemente rápido a escala atómica, solamente los dos átomos que se encuentran más próximos entre si son capaces de *sentirse*.

Existe un gran número de variantes de tales microscopías, motivadas por la necesidad de optimizar el instrumento para la realización de un experimento concreto. En particular, para fabricar los nanocontactos y cadenas atómicas entre metales que son el objeto de este estudio se ha empleado un microscopio combinado STM/AFM junto con una variante del mismo, la unión de rotura

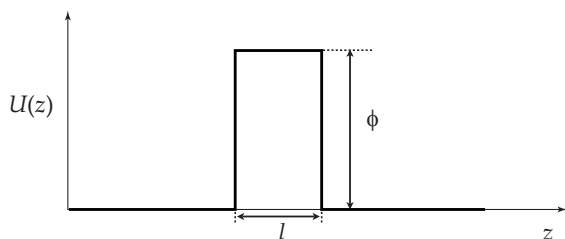


Figura 2.2: Aproximación de la barrera túnel por un potencial cuadrado de anchura l y altura ϕ .

controlada mecánicamente (MCBJ). Es necesaria una estabilidad mecánica excepcional (< 1 pm) compatible con la operación del microscopio a bajas temperaturas ($< 4,2$ K). El entorno criogénico minimiza la exposición a contaminantes y reduce la movilidad, de origen térmico, de los átomos que componen estas nanoestructuras.

Por otra parte, dado que los nanocontactos se fabrican *in situ* utilizando el mismo microscopio, el sensor de fuerzas ha de ser suficientemente rígido, lo que demanda una resolución incrementada en la medida de la flexión del sensor. Ésto se consigue empleando un segundo STM auxiliar para detectar la flexión del sensor, tal y como se propuso en el diseño original del AFM. Esta configuración del microscopio no puede adquirirse comercialmente, sino que se ha desarrollado y construido en el laboratorio, lo que no constituye un inconveniente, sino una ventaja cuando es necesario adaptar el instrumento al objetivo experimental.

Las propiedades tanto mecánicas como de transporte electrónico a través de nanocontactos metálicos se ven profundamente modificadas por la presencia de contaminantes. La técnica MCBJ, que se ha incorporado a la instrumentación del laboratorio, es especialmente conveniente para evitar la contaminación, ya que la rotura inicial del contacto se realiza en el entorno criogénico.

2.1 EL MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL.

El Microscopio de Efecto Túnel (STM) permite medir el paso de la corriente eléctrica entre una punta y una muestra por efecto túnel. El STM es el primero de una familia de sondas locales que no sólo sirven para registrar imágenes de superficies conductoras en el espacio real con resolución atómica [8, 13], sino que también permiten la manipulación de estructuras a nivel atómico [14, 15, 16, 17], así como la fabricación y alteración química de moléculas compuestas por unos pocos átomos.

El efecto túnel es el principio que gobierna el funcionamiento de un STM. Es un fenómeno de origen cuántico en el que un electrón tiene una cierta

probabilidad de adentrarse en una región, prohibida según la descripción clásica, debido a su naturaleza cuántica. En el caso de un potencial $U(z)$ descrito por una barrera cuadrada de altura ϕ y longitud l , como se representa en la figura 2.2, la probabilidad de que una partícula con energía E se transmita a través de la barrera viene dada por el coeficiente de transmisión [18]:

$$T(E, \phi, l) \simeq \exp\left(-2l\sqrt{2m(\phi - E)/\hbar}\right), \quad E < \phi, \quad (2.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , $\hbar = 1,05459 \times 10^{-34}$ J s, e es la carga del electrón $e = 1,60219 \times 10^{-19}$ C y m es la masa de la partícula, que en el caso del electrón es $m_e = 9,10356 \times 10^{-31}$ kg.

2.1.1 Corriente eléctrica en el régimen de túnel.

Cuando entre dos metales, que están separados por una región de vacío una distancia l del orden de ångströms¹, se establece una diferencia de potencial V , circula entre ellos una corriente debido al efecto túnel. Esta corriente, también llamada corriente túnel, puede ser descrita utilizando el formalismo propuesto por Bardeen [19]. Este formalismo, que se puede encontrar desarrollado en detalle en varias fuentes, como por ejemplo [20], nos proporciona una expresión para la corriente túnel.

En cada uno de estos electrodos, que etiquetamos con los subíndices L y R , se tiene una temperatura (T_L , T_R) y un potencial químico (μ_L , μ_R) bien definidos. Es posible escribir la corriente I como una convolución de las densidades de estados de los electrodos en un intervalo de energía eV alrededor del nivel de Fermi:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon [f_{\text{FD}}(\epsilon, T_L) - f_{\text{FD}}(\epsilon + eV, T_R)] \rho_L(\epsilon + \mu_L, T_L) \rho_R(\epsilon + \mu_R + eV) T(\epsilon), \quad (2.2)$$

donde la energía ϵ se mide desde el potencial químico μ_L . $\rho_L(E)$, $\rho_R(E)$ son respectivamente las densidades de estados de los electrones en cada electrodo, T es el coeficiente de transmisión y $f_{\text{FD}}(\epsilon, T)$ es la distribución de Fermi-Dirac en cada electrodo, $f_{\text{FD}}(\epsilon, T) = [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]^{-1}$ y $k_B = 1,380 \times 10^{23}$ J/K es la constante de Boltzmann.

Un esquema del proceso se representa en la figura 2.3, correspondiente al caso de dos metales cuyas densidades de estados están dadas por la de un gas de electrones libres, $\rho(E) \propto \sqrt{E}$. A temperatura cero, la función de

¹ 1 Å = 10^{-10} m.

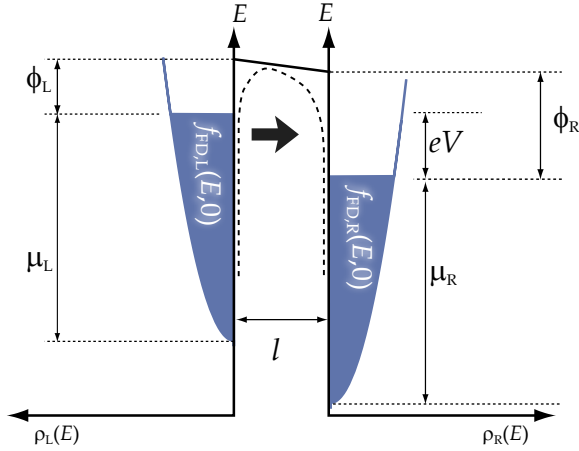


Figura 2.3: Esquema del diagrama de energías para el proceso de túnel de un electrón desde un electrodo L a un estado desocupado del electrodo R . Los dos conductores están separados una distancia l y el terminal positivo del voltaje de polarización V está aplicado en el electrodo L . La función de trabajo para cada uno de los electrodos es ϕ_L, ϕ_R , el potencial de la barrera túnel se modifica por la presencia de cargas imágenes en las superficies de los dos electrodos representados por una línea discontinua. La densidad de estados del electrodo izquierdo $\rho_L(E)$ y derecho $\rho_R(E)$ que hemos dibujado en este esquema corresponde a un gas de electrones libres. La zona sombreada corresponde a los estados ocupados a temperatura 0 K, que siguen la distribución de Fermi-Dirac que llega hasta la energía de Fermi de cada electrodo: μ_L, μ_R .

distribución de Fermi-Dirac es un escalón, de tal forma que están ocupados todos los estados hasta la energía del nivel de Fermi de cada electrodo, μ_L, μ_R . Los electrones al nivel de Fermi ven una barrera túnel, cuya aproximación más sencilla consiste en un potencial cuadrado con altura efectiva ϕ . Esta altura se puede considerar en una primera aproximación como el promedio de las funciones de trabajo de los dos electrodos, aunque se puede ver modificada por la presencia de cargas imágenes en las superficies de los dos electrodos, como se representa en la figura 2.3, y se puede escribir la ecuación (2.2) como

$$I(V) \propto \int_0^{eV} d\epsilon \rho_L(\epsilon + \mu_L) \rho_R(\epsilon + \mu_R + eV) T(\epsilon, \phi, l) \quad . \quad (2.3)$$

Además, en el límite de pequeños voltajes, es posible considerar que la densidad de estados de los electrodos es constante en el intervalo de energía eV alrededor del nivel de Fermi E_F . Si el voltaje es $V \ll \phi/e$ entonces también

se puede aproximar como constante el coeficiente de transmisión $\mathcal{T}(\epsilon, \phi, l)$ en función de la energía, con lo que la expresión para la corriente queda como

$$I(V) \propto \rho_L \rho_R \int_0^{eV} \mathcal{T}(\epsilon) d\epsilon \propto \rho_L \rho_R V \mathcal{T}(0, l, \phi), \quad (2.4)$$

obteniendo para una barrera cuadrada una dependencia exponencial en la corriente túnel con la distancia entre los electrodos l

$$I \propto \rho_L \rho_R V \exp\left(-2l\sqrt{2m_e\phi}/\hbar\right) \propto \exp\left(-1,025 l[\text{\AA}]\sqrt{\phi[\text{eV}]}\right) \quad , \quad (2.5)$$

donde en la última expresión l está en \AA y ϕ en electron-voltios. Si tomamos $\phi \sim 4$ eV, que está dentro del rango de variación típico de la función de trabajo de los metales $\phi \approx 3 - 7$ eV, se tiene que la corriente I varía un orden de magnitud cuando l varía 1 \AA .

En un STM se tiene generalmente una punta afilada, que se acerca a una superficie conductora. En este caso, es posible calcular la dependencia de la corriente túnel de una forma analítica utilizando la aproximación de Tersoff y Hamann [21, 22], que pone de manifiesto la naturaleza local del STM. Sucintamente, se considera en esta aproximación una barrera túnel descrita por un potencial constante entre punta (subíndice T) y la superficie (subíndice S), un espectro continuo de estados en la punta y, además, que la función de onda de los estados de la punta tienen simetría esférica. Como consecuencia tanto la transmisión \mathcal{T} como la corriente túnel a temperatura 0 K son proporcionales a la densidad local de estados superficial evaluada en la posición de la punta \mathbf{r}_T para energías cercanas al nivel de Fermi, lo que resalta el carácter del STM como sonda local:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_S(\epsilon, \mathbf{r}_T) d\epsilon \propto V \rho_S(E_F, \mathbf{r}_T) \quad (2.6)$$

Con la ayuda de este modelo es posible concluir que la corriente túnel depende de la distancia entre punta y muestra, la barrera de potencial entre las dos superficies, la densidad local de estados de la muestra y el voltaje de polarización. Cuando este último es mayor que la altura aparente de la barrera, $eV > \phi$, se entra en el régimen de emisión de campo, en el que una región de la barrera se hace accesible clásicamente. Este régimen no se alcanza en los experimentos que describimos en el texto, y por tanto, no lo trataremos aquí.

La espectacular resolución espacial es debida a dos propiedades de la corriente túnel que la hacen substancialmente diferente a otras microscopías:

1. Como consecuencia de la fuerte dependencia de la corriente túnel con la distancia entre punta y muestra, la interacción está localizada en distancias del orden de Å. En consecuencia, incluso en puntas que no han sido afiladas de una forma especial, es posible que un átomo que sobresalga un poco de la punta sea responsable de la mayor parte de la corriente túnel.
2. La corriente túnel es una función monótona de la distancia entre punta y muestra, lo que facilita que el sistema pueda ser realimentado para mantener la señal de la corriente constante.

2.1.2 *Funcionamiento del STM.*

El STM consta de una punta metálica que se acerca a una superficie conductora, lo suficiente como para que entre los átomos de la punta y la superficie se establezca la corriente túnel. La corriente túnel se utiliza para controlar la distancia entre punta y muestra utilizando un sistema de control retroalimentado, dentro del rango de variación de la corriente túnel que es del orden de 1 Å. Además, para la adquisición de imágenes que permitan estudiar la topografía de una superficie, este sistema debe controlar la posición relativa entre punta y muestra en las tres direcciones del espacio x , y , z , que permitan variar la posición relativa entre los átomos de la punta y de la muestra, explorando la superficie siguiendo de forma secuencial siguiendo un movimiento pautado. Los dispositivos de posicionamiento comúnmente usados no sólo en un STM, sino las microscopías de sonda local están formados por materiales piezoeléctricos que permiten controlar desplazamientos muy pequeños (hasta niveles subatómicos). El rango de funcionamiento de estos sistemas no suele ser mayor que 10 μm , por lo que es necesario un sistema de posicionamiento grueso. Es necesario para operar el microscopio a bajas temperaturas que este sistema sea manejado a distancia. Además, para que el sistema sea capaz de resolver cambios en la distancia entre punta y muestra menor por debajo del Å es necesario un diseño suficientemente estable para que el ruido ambiental y las vibraciones mecánicas no afecten al sistema experimental.

Sistema de posicionamiento.

En los materiales piezoeléctricos se genera carga cuando están sujetos a presiones. Inversamente, la aplicación de un campo eléctrico tiene como consecuencia una deformación macroscópica del cristal o cerámica.

El efecto piezoeléctrico se presenta de forma natural en cristales de cuarzo, que se utilizan en resonadores electromecánicos extremadamente

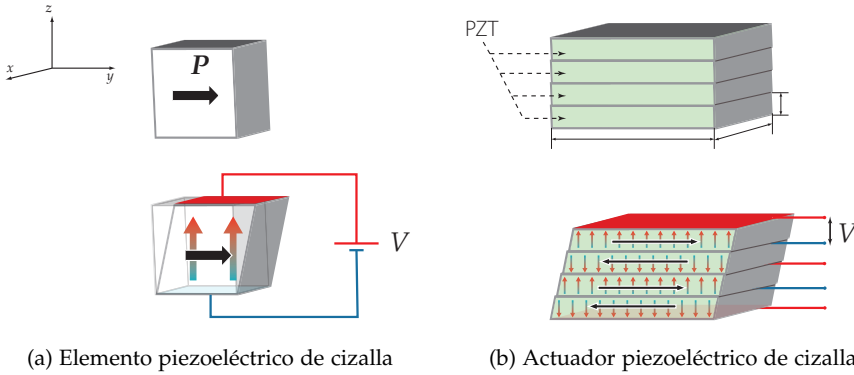


Figura 2.4: Elementos que forman los dispositivos de movimiento

estables. En aplicaciones prácticas más allá de los resonadores, como actuadores o transductores, el cuarzo o cualquier otro material que presente la piezoelectricidad de forma espontánea, no es muy atractivo debido a su intrínsecamente baja relación entre la carga acumulada en los electrodos y la deformación del mismo: $d_{\text{cuarzo}} \sim 1 \text{ pC/m}$. Esta relación es mayor en otros materiales, como las cerámicas, $d_{\text{PZT}} \sim 200 - 500 \text{ pC/m}$, lo que las hace adecuadas en aplicaciones como los dispositivos de posicionamiento. El más ampliamente utilizado de los compuestos cerámicos es una mezcla de óxidos de plomo, circonio y titanio, conocida como PZT. Su composición es $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x \sim 0,52$ y puede alcanzar deformaciones de hasta el 0,2 %.

En los dispositivos en los que el campo eléctrico se aplica en la dirección de la polarización, P , se tiene una deformación longitudinal del material. Sin embargo, si este campo tiene una dirección perpendicular a la de polarización, se produce una deformación de cizalla, como se muestra en la figura 2.4a. Estas deformaciones pueden ser consideradas proporcionales a la diferencia de voltaje V aplicada entre electrodos situados en las caras de la cerámica.

Para aumentar el desplazamiento de cizalla, se forma una estructura en la que se apilan varias cerámicas de tal forma que se suman sus desplazamientos individuales. Con esta intención, se alterna el sentido de la polarización y se disponen electrodos intermedios formando una estructura que llamaremos *pilas*, como se muestra en la figura 2.4b. En los microscopios utilizados en estos experimentos, se tiene una relación entre el voltaje aplicado y la deformación de cizalla es 16 \AA/V a temperatura ambiente, y aproximadamente 4 \AA/V a 4,2 K [23].

El otro dispositivo de posicionamiento comúnmente utilizado en los STM es el un tubo formado por un material piezoeléctrico, conocido generalmente

como *piezotubo*, en el que la polarización del material piezoeléctrico apunta en la dirección radial. Utilizando un piezotubo en el que hay cinco electrodos, como se muestra en la figura 2.5, es posible mover una extremidad del mismo en las tres direcciones espaciales. La cerámica piezoeléctrica del piezotubo responde a las variaciones del voltaje aplicado al electrodo interior (electrodo Z) estirándose o encogiéndose en la dirección z . El movimiento lateral, por ejemplo en la dirección x , se obtiene aplicando voltajes de signo contrario a los electrodos $+X$ y $-X$. Un sector se estira y otro se encoge haciendo que el piezotubo se flexione lateralmente. El mismo procedimiento se utiliza en la dirección y , completando el movimiento en el plano xy . Para conseguir un desplazamiento del extremo del piezotubo máximo se debe elegir un piezotubo largo, estrecho y de pared delgada. Un piezotubo con un grosor de 1,5 de pared, 25 mm de largo y 9 mm de diámetro tiene un coeficiente lateral de 300 \AA/V y de aproximadamente 70 \AA/V en la dirección z , que puede medirse utilizando un método capacitivo [24]. Este dispositivo es comúnmente utilizado para mover la punta frente a la muestra cuando se quieren adquirir imágenes en las microscopías de sonda local.

Debido a que los materiales cerámicos son compuestos, las deformaciones en las cerámicas PZT que forman los actuadores piezoeléctricos se desvían de su comportamiento ideal. En estos dispositivos de posicionamiento existe el fenómeno de histéresis, por lo que la posición real del actuador depende de la historia del mismo antes de llegar a este punto.

Es necesario considerar que existe un campo eléctrico máximo, por encima del cual la cerámica piezoeléctrica se depolariza y queda inservible, del orden de los MV/m a temperatura ambiente. En nuestros dispositivos, las cerámicas utilizadas tienen un grosor de 0,5 mm, con lo que los voltajes máximos que podemos aplicar son $V \sim 500 \text{ V}$.

Por último, dado que estos dispositivos son operados a bajas temperaturas, el coeficiente piezoeléctrico se reduce considerablemente en estas cerámicas, típicamente en un factor 4 a 4,2 K respecto a temperatura ambiente, puede ser calibrado en contactos entre metales mediante alguno de los métodos de descritos en la referencia [23]. Esta reduccción, que en otros materiales

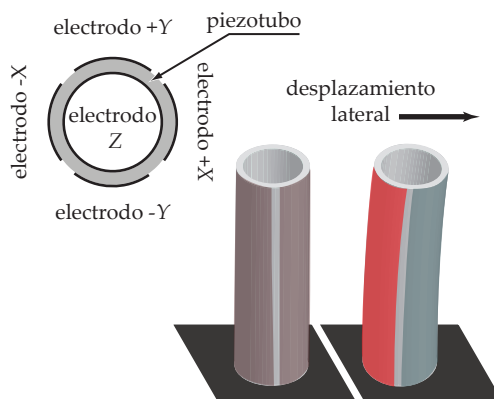


Figura 2.5: Piezotubo

piezoeléctricos como los cristales de cuarzo es muy pequeña, no es óbice para que estas cerámicas sean las más comúnmente utilizadas en aplicaciones criogénicas, debido a que son muy sencillas de manejar. En los microscopios utilizados, la mayoría de los sistemas de posicionamiento están fabricados con la cerámica *Ferroperm Pz26*.

Sistema de posicionamiento grueso.

Como los rangos de movimiento de los dispositivos piezoeléctricos son nanométricos, es necesario un sistema de posicionamiento grueso para colocar la punta y muestra a distancias suficientemente cercanas. Estos sistemas deben ofrecernos movimientos con precisión submicrométrica durante trayectos del orden de mm, estabilidad mecánica y posibilidad de manejo a distancia. Esta última característica es necesaria para operar el sistema a bajas temperaturas. Existen diversos diseños que pueden resultar adecuados para distintos propósitos [25, 26, 27], por lo que no hay una implementación estándar. Los microscopios utilizados tienen un diseño que permite una solución al sistema de posicionamiento rígida, compacta y fiable a bajas temperaturas.

Los sistemas de posicionamiento grueso que se utilizan en este microscopio, se basan en un motor piezoeléctrico capaz de actuar a bajas temperaturas. Es común que estos motores se basen en sistemas que se aprovechan la inercia de algún objeto móvil para resbalar, con fricción, la pieza sobre una superficie.

El diseño utilizado en este microscopio es distinto. En él se coloca un elemento móvil, en este caso es un prisma metálico, sobre una base fija, como se muestra en la figura 2.6. En este caso, la base tiene una hendidura en forma de V que asegura que el movimiento se produce en la dirección de la misma. Este prisma descansa sobre cuatro patas, que están formadas por un dispositivo piezoeléctrico como el descrito anteriormente (una pila), tal y como se muestra en la figura 2.6b. Para aislar los electrodos del elemento móvil y tener una superficie plana y lisa, a estas pilas se les adhiere una placa de alúmina de grosor 0,254 mm utilizando un pegamento epoxídico [28]. Con objeto de lubricar el contacto entre estas dos placas de alúmina a bajas temperaturas, se limpian cuidadosamente dichas placas para retirar los restos orgánicos y se recubren con grafito.

Cuando el voltaje que se establece en la pata 1 varía de una forma suficientemente rápida, esta pata se desliza hacia la derecha, pues la fricción estática entre el prisma y las otras tres patas mantienen fijo al prisma, como se ilustra en la figura 2.6c. Con un retraso temporal adecuado, el mismo voltaje que fue aplicado en la pata 1 en t_1 se aplica en la pata 2 en t_2 . Otra vez, el prisma se mantiene en su posición original mientras las alúminas de la pata 2 resbalan. Sucesivamente, se aplican estos voltajes en las patas 3 y 4,

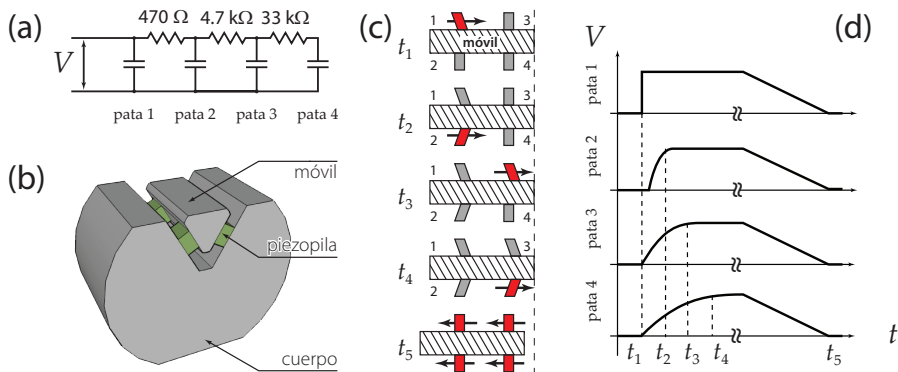


Figura 2.6: Esquema del movimiento grueso. En (a) se muestra la red de resistencias, donde cada pata que se representa a través de una capacidad similar que consideraremos de igual valor, 1,5 pF, se conecta a través de una resistencia. En (b) se muestra una vista tridimensional del sistema, donde se aprecia el sistema de guiado del elemento móvil, un prisma, sobre el cuerpo del STM que actúa como base fija. En (c) se muestra el esquema del movimiento ideal: en t_1 a la pata 1 se le aplica una diferencia de potencial V_{ramp} , que produce una deformación de cizalla. El elemento móvil no se desplaza ya que las otras tres patas lo sujetan. En t_2 , t_3 y t_4 se muestra el movimiento cada una de las patas se deforma una a una, sin que el elemento móvil se desplace. Finalmente, las cuatro patas vuelven a la posición inicial empujando y desplazando el elemento móvil. En (d) se muestran los voltajes en cada una de las patas.

de modo que todas las patas se deforman mientras el prisma se mantiene en su posición original. Finalmente, se disminuyen los voltajes simultáneamente a una velocidad mucho menor, de tal forma que el movimiento de todas las patas desplaza el prisma hacia la izquierda. El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta conseguir el desplazamiento deseado. Ajustando la amplitud de la señal de voltaje podemos ajustar el desplazamiento, mientras que para invertir el sentido del desplazamiento basta con cambiar de signo la señal de voltaje.

Este sistema de posicionamiento, inspirado en [27], tiene características que lo hacen adecuado para su uso a bajas temperaturas, pues es muy fiable, con tamaños de paso reproducibles, y no se basa en un movimiento inercial. La fuerza de rozamiento entre el prisma y las patas se ajusta utilizando como carga adicional al peso del móvil la fuerza que ejerce la deformación de un muelle adherido al prisma. Si la fricción es muy baja, el prisma se escurre cuando las patas se mueven independientemente. Aunque esto puede

corregirse haciendo el movimiento de cada pata más lento, puede ser deseable tener la máxima velocidad posible. Por el contrario, si la fricción es muy grande, el prisma se mantiene fijo durante todo el movimiento. Entre estos dos límites, que se encuentran de manera empírica, cae el rango donde es posible este movimiento. Este movimiento es mucho más controlado que el movimiento inercial: el movimiento inercial equivaldría a mover las cuatro pilas a la vez en lugar de una a una y depende mucho de la carga normal, siendo menos fiable. Además, a diferencia de otros diseños como los motores inerciales [25, 29], este sistema permite que el microscopio pueda ser puesto en cualquier posición, desde la vertical a la horizontal, con un ajuste mínimo antes de cada experimento. Esto puede ser importante, pues comúnmente los criostatos suelen tener un pequeño receptáculo en la dirección vertical. Al carecer de elementos magnéticos puede permitir experimentos en presencia de campo magnético [30], y además permite un diseño rígido y compacto del microscopio, con respecto a otros diseños [31, 26]. Que sea rígido aumenta la estabilidad del sistema respecto a los diseños que utilizan piezotubos, cuya estabilidad mecánica puede ser menor que una pila debido a su menor frecuencia de resonancia. Que sea compacto permite que el STM pueda ser suspendido de muelles.

Por último, para reducir al mínimo el número de cables que controlan el dispositivo, que lo hacen adecuado para operar a bajas temperaturas y simplifican el sistema de control, el retraso en cada uno de los voltajes aplicados sobre las patas se consigue gracias a una red de resistencias como la que se muestra en la figura 2.6, que están elegidas de tal manera que con una rampa generada obtengamos tantos movimientos como patas. Sin embargo, es importante notar que el circuito puede disipar mucha energía en cada una de estas resistencias, lo que se traduce en un incremento de la temperatura del STM. Por tanto, puede ser necesario esperar un tiempo una vez se ha alcanzado la distancia a la que es posible fabricar contactos sin utilizar el sistema de posicionamiento grueso.

Sistema de retroalimentación.

Una vez que se ha ajustado la separación entre punta y muestra hasta el rango en el que es posible fabricar contactos sin el sistema de posicionamiento grueso es necesario controlar la distancia entre punta y muestra de forma controlada. Utilizando un circuito retroalimentado es posible obtener un control estable y preciso. Este circuito de control compara una señal proveniente del sistema real, en este caso el voltaje, con un valor de referencia fijado por el usuario. La minimización de la señal de error se consigue generando otra señal que controle y compense las variaciones de la distancia entre punta y muestra, manteniéndola constante. Este circuito es

una variación del circuito de control PID², como el que se muestra en la figura 2.7.

La distancia entre punta y muestra ($z_0(t)$) se compara con un valor de referencia z_{ref} , siendo la señal error la diferencia entre una posición de referencia y la real, $e(t) = z_{\text{ref}} - z_0(t)$. Esta señal se introduce en un circuito de control que tiene una señal proveniente de un integrador y una señal proporcional al error, que controla la señal de error $e(t)$. El circuito actúa variando las condiciones del experimento mediante una señal $V_z(t)$

$$V_z(t) = K_P e(t) + K_I \int_{t_0}^t e(t) dt \quad ,$$

de tal forma que consiga anular $e(t)$. El uso de valores inadecuados de los parámetros de control puede producir inestabilidades y movimientos imprecisos que hagan oscilar la distancia entre punta y muestra [32, 33, 34].

La señal $V_z(t)$ contiene la información sobre la corrección de la distancia entre punta y muestra, $\Delta z(t)$. $V_z(t)$ puede pasar a través de un amplificador con ganancia A (A es 13 ó 1,3 en estos experimentos) obteniendo el voltaje V_{piezo} que se utiliza para establecer una diferencia de potencial entre los electrodos de un actuador piezoeléctrico. Así, se controla la distancia entre punta y muestra deformando el piezoeléctrico y suponiendo una respuesta proporcional a la señal $V_z(t)$.

Dependiendo de la velocidad con la que cambie la distancia entre punta y muestra, que es distinta en experimentos que comprenden la adquisición de imágenes o en experimentos en los que se fija esta posición, como los de espectroscopía local de efecto túnel. Por tanto, puede ser conveniente limitar el ancho de banda de las señales que mueven el actuador piezoeléctrico, antes y/o después de amplificar la señal para limitar el ruido del actuador. La distancia entre punta y muestra se controla utilizando la corriente en el régimen de túnel entre la punta y la muestra. Para ello se introduce en el bucle de retroalimentación un convertidor corriente-voltaje, cuya señal se puede introducir en un amplificador logarítmico, obteniendo el voltaje $z_0(t)$, que se utiliza como señal de retroalimentación.

Los modos de medida más comúnmente usados en la exploración de superficies con STM son dos: modo topográfico (o de corriente constante), y modo de corriente (o altura constante).

El modo topográfico consiste en registrar la distancia entre los electrodos utilizando la dependencia de la corriente túnel en la adquisición de imágenes con STM. Los parámetros son la corriente túnel de referencia y el voltaje aplicado entre punta y muestra, V . El circuito de retroalimentación 2.7 se encarga de variar la distancia entre punta y muestra de manera que la

² Es la sigla de Proporcional, Integrador y Diferenciador.

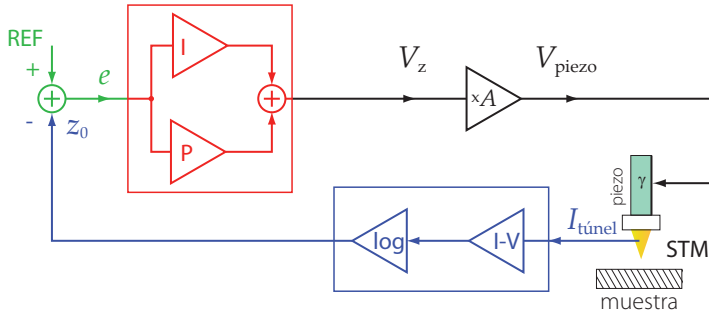


Figura 2.7: Esquema del circuito de retroalimentación utilizado en los experimentos en los que controlamos la distancia z . La corriente túnel $I_{\text{túnel}}$ es amplificada mediante un convertidor corriente-voltaje. Esta señal se introduce en un sistema de control PI, cuya salida controla el voltaje que se aplica entre los electrodos de un transductor piezoeléctrico que controla la distancia entre punta y muestra.

diferencia entre el valor de la corriente $I_{\text{túnel}}(t)$ que se detecta y la referencia sea mínimo. En este modo se registra la variación en el desplazamiento vertical $V_z(t)$, proporcional al desplazamiento al que se somete al actuador piezoeléctrico en la dirección z , cuando se mueve la muestra en el plano (x, y) . Mientras que sea posible suponer que los cambios en la altura de la barrera son pequeños respecto a las variaciones de la distancia entre punta y muestra, y que la densidad de estados local de la muestra y de la punta son constantes, $V_z(x, y)$ reflejará la topografía de la muestra.

En el modo de altura constante, el sistema de retroalimentación está desconectado, con lo que a una distancia fija entre punta y muestra se varía la posición en el plano (x, y) , registrando la corriente túnel en cada punto. Dada la fuerte dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia entre punta y muestra, que en los metales varía aproximadamente un orden de magnitud cuando la distancia se cambia 1 \AA , este modo se utiliza en regiones suficientemente planas.

Cuando utilizemos el circuito de realimentación del STM en estos experimentos será con objeto de mantener una distancia constante. Así pues sólo utilizaremos el modo topográfico.

2.1.3 La Unión de Rotura Controlada Mecánicamente.

La técnica de la Unión de Rotura Controlada Mecánicamente (MCBJ) tiene su origen en el trabajo de Moreland y Ekin [35], aunque la configuración

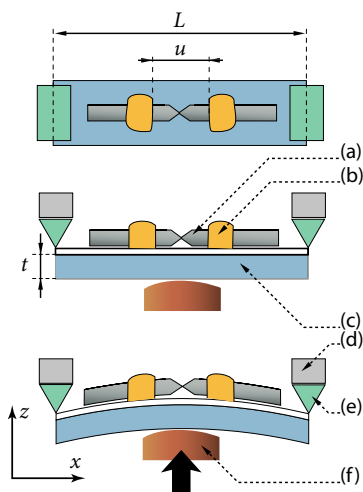
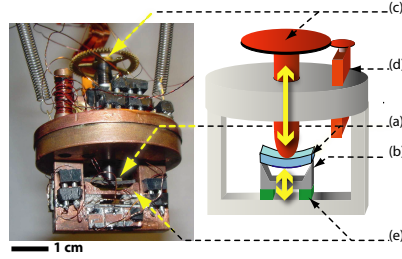


Figura 2.8: Vista esquemática superior y lateral de la unión de rotura mecánicamente controlada. Consta de un hilo del material a estudiar al que se le hace una muesca (a), fijada por dos gotas de pegamento (b) a un sustrato flexible (c). Aplicando una deformación en la dirección z se produce una deformación en la dirección x que provoca la rotura del hilo. El resto de símbolos representan a los actuadores piezoeléctricos (d), los soportes (e) y el tornillo micrométrico (f).

que se describe sigue el desarrollo de Muller *et al.* [36]. La MCBJ y el STM han sido ampliamente utilizado para fabricar contactos atómicos a bajas temperaturas y estudiar las propiedades transporte electrónico en contactos de tamaño nanométrico entre metales [10]. Utilizando la MCBJ se obtienen dos superficies limpias fracturando el material que se quiere estudiar. Si esta rotura se lleva a cabo bajas temperaturas, se minimiza la exposición de estas superficies posibles contaminantes. La implementación de la MCBJ que se ha introducido en el Laboratorio de Bajas Temperaturas tiene como característica distintiva un sistema de movimiento grueso que utiliza un motor, capaz de funcionar a temperaturas de He líquido (4,2 K), que ofrezca una alta estabilidad.

En una MCBJ, como la que se muestra en las figuras 2.8, se rompe un hilo deformándolo con el suficiente grado de control sobre esta deformación como para poder fabricar contactos atómicos. Primero se fija el hilo a un sustrato por dos puntos a ambos lados de la muesca (figura 2.8) bien pegándolo [28] o soldándolo al sustrato. Tanto para facilitar como para elegir el lugar donde se produce la rotura se crea un punto débil en el hilo, donde la tensión, y por tanto la deformación, aumente. En metales como Au, Pb o Pt es suficiente con una incisión hecha con una cuchilla, mientras que en metales como Rh o Ir este punto débil puede utilizarse métodos electroquímicos [37]. Basta una incisión en un hilo de Au de hasta aproximadamente la mitad del diámetro del hilo (0,25 mm) para asegurarse la rotura.

Figura 2.9: El sustrato flexible (a) se encuentra introducido entre un dos soportes (b) y un tornillo micrométrico (c). Este tornillo se mueve accionado por un motor (d) para romper la unión. Dos actuadores piezoeléctricos (e) proporcionan un rango de movimientos más pequeño, necesario para fabricar contactos atómicos una vez producida la rotura.



Para producir la deformación el sustrato se apoya en dos soportes situados cerca de sus extremos. Después, se flexiona el sustrato empujando en la cara opuesta del hilo, ver figura 2.8, con una fuerza en la dirección vertical. Así, la parte del hilo entre las dos fijaciones sufre una deformación de tracción (z) como consecuencia de la flexión del sustrato (x). Una vez roto el hilo se pueden fabricar contactos entre metales flexionando el sustrato mucho menos. Si estas deformaciones son elásticas, es posible calcular la relación entre la deformación de flexión y la deformación de tracción [37]

$$\frac{z}{x} = r_{\text{despl}} = \frac{3ut}{L^2}, \quad (2.7)$$

donde u es la distancia entre las fijaciones, t es el grosor del sustrato y L es la distancia entre los apoyos. Un valor menor de r_{despl} se puede obtener disminuyendo la distancia u . Las dimensiones de estas uniones con típicamente $L = 20$ mm, $u = 0,2$ mm, $t = 1$ mm y $r_{\text{despl}} = 0,0015$. En uniones fabricadas con la ayuda de técnicas de litografía de haz de electrones se consiguen valores típicos mucho menores $r_{\text{despl}} \approx 10^{-5}$ [38].

Para medir la corriente que pasa por el contacto, es necesario conectar dos cables a los extremos del hilo. Si el material del sustrato es conductor, como el bronce fosforoso, puede recubrirse de una capa aislante y para luego hacer los contactos en los extremos del hilo, o bien se puede utilizar como sustrato parte de una placa de circuito impreso, como en el caso que se muestra en la figura 2.8. Para disminuir el valor de r_{despl} se reduce la distancia entre fijaciones poniendo dos gotas de pegamento.

Para romper una unión se ha construido una MCBJ capaz de trabajar a bajas temperaturas, que se muestra en la figura 2.9 junto con un esquema de sus componentes. A bajas temperaturas se presentan dificultades técnicas relacionadas con el elemento que produce la flexión del sustrato, pues

en uniones como la descrita anteriormente son necesarios dos rangos de movimiento. El primero es necesario para romper la unión y el segundo para formar los contactos atómicos. Esta flexión se produce utilizando un tornillo micrométrico, que en este caso tiene un paso de 0,5 mm por vuelta. Las zonas del tornillo más expuestas a la fricción se limpian cuidadosamente para eliminar posibles restos de grasa y se lubrican recubriéndolas con grafito. En otras implementaciones el tornillo se gira utilizando una barra que se acciona desde el exterior. Aunque es posible conseguir una estabilidad excelente con esta técnica, se ha elegido en esta utilizar un accionar este tornillo utilizando un motor alimentado por una voltaje continuo (*Portescap M707 L61-204 · 1770·0*). Este motor, que se ha modificado para que funcione a bajas temperaturas, permite un diseño de la MCBJ que se puede colgar de muelles para mejorar la estabilidad. El motor puede incorporar un juego de engranajes, que desmultiplica el movimiento un factor $1/1770$. Adicionalmente, para transmitir el movimiento al tornillo, se utiliza un engranaje que desmultiplica por un factor $1/7,5$, obteniéndose que un paso del motor se obtiene un desplazamiento de 10 nm. El segundo rango de movimientos lo proporcionan dos actuadores piezoeléctricos que *Ferroperm pz26* que utilizando un valor de $r_{\text{despl}} \sim 0,001$, pueden provocar deformaciones que se estiman de hasta de 26 nm. Este movimiento permite que una vez roto el contacto sea posible fabricar contactos atómicos controlando la distancia entre los electrodos con una precisión del orden de 1 pm .

Varias razones justifican el uso de la MCBJ a bajas temperaturas, que son necesarias si se quieren estudiar nanocontactos en el estado superconductor, como en el experimento descrito en el capítulo 3. Además, dado utilizando esta técnica se obtienen dos superficies limpias, la exposición de las mismas a contaminantes se minimiza a bajas temperaturas. Además, dado a bajas temperaturas se encuentran parcialmente inhibidos los fenómenos que dependen de la temperatura como la difusión de atómica lo que ayuda a que estos contactos sean estables durante horas.

Cuando se compara con el STM como herramienta para estudiar los contactos atómicos, esta implementación de la MCBJ carece de la posibilidad del STM de movimiento lateral, lo que hace que no se pueda cambiar de sitio en la muestra o realizar experimentos que registren la variación de las propiedades locales en una superficie³.

Además, es una técnica que permite obtener un alto grado de estabilidad de una forma que puede ser sencillamente implementada no sólo a bajas temperaturas, sino en entornos líquidos que han permitido estudiar el transporte electrónico cuando hay moléculas [40]. También es posible añadir

³ Existe una implementación desarrollada por A. I. Yanson que sí tiene capacidad de movimiento lateral, donde se han obtenido imágenes de los electrodos [39]

un diapasón de cuarzo que sirva como sensor de fuerzas [41, 42] para estudiar también las propiedades mecánicas en los contactos metálicos.

2.2 EL MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS.

Es posible estudiar las propiedades elásticas en estructuras formadas por átomos individuales, como los contactos de tamaño nanométrico, utilizando como instrumento el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM), inventado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber [9]. Aunque un AFM comparte muchos componentes con un STM, al ser el AFM es una derivación del STM, entre estas técnicas hay una diferencia fundamental: la magnitud que se mide utilizando el AFM es la fuerza entre los átomos de una punta y de una superficie, en lugar de la corriente túnel. Por tanto, a diferencia de los estudios hechos con STM, no es necesario que tanto la punta como la superficie sean conductoras. Desde su invención, la microscopía de fuerzas ha sido ampliamente utilizada y se han desarrollado una gran cantidad de variaciones técnicas, que han hecho progresar el campo de la física de las superficies: estudios hechos con AFM han permitido acceder a propiedades relacionadas hasta con fenómenos a escala atómica [43], estudiando de las propiedades de las estructuras formadas en el espacio real [44] o tribológicas [45, 46] de las superficies, siendo incluso utilizado como electrómetro [47].

Al contrario que la corriente túnel, que tiene una dependencia monótona decreciente de la distancia entre punta y muestra, las fuerzas que se investigan utilizando un AFM pueden ser atractivas o repulsivas. Además, mientras que la corriente túnel que involucra átomos separados por distancias del orden de 1 \AA , las fuerzas entre punta y muestra tienen contribuciones de largo y corto alcance.

De manera general, las fuerzas más importantes en la microscopía de fuerzas atómicas son las fuerzas electrostáticas, las fuerzas magnéticas, las fuerzas de van der Waals, las fuerzas debidas a la fricción entre punta y muestra y las fuerzas de corto alcance debidas al enlace químico. En los experimentos que se realizan en condiciones ambiente, pueden existir además fuerzas debidas a la presencia de líquidos e hidrocarburos sobre las superficies.

En vacío, las fuerzas dominantes entre dos metales conductores no magnéticos, cuando la distancia entre punta y muestra es mayor que 1 nm las fuerzas dominantes son las electrostáticas y/o las fuerzas de van der Waals. A distancias menores que 1 nm son cada vez más importantes aquellas que dan lugar al enlace químico.

Las fuerzas electrostáticas entre dos conductores son fuerzas de largo alcance atractivas, que se dan entre dos superficies entre las que existe una

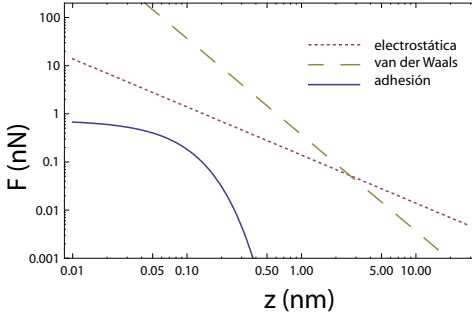


Figura 2.10: Fuerza calculada correspondiente a la dependencia de la fuerza frente a la distancia de separación entre la punta y la muestra, z representadas respectivamente por una esfera de radio $R = 10$ nm y un plano. La contribución electrostática muestra una dependencia F vs z^{-1} , con $\Delta V = 1$ V. La contribución de vdW es F vs z^2 mayor que la contribución electrostáticas para distancias $z < 4$ nm, con $A_{Au} = 4,4 \times 10^{-19}$ J [2]; a distancias menores de 1 nm aparecen las contribuciones de las fuerzas de corto alcance, para la que se ha supuesto la correspondiente las fuerzas de adhesión, con $z_m = -80$ pm, $\lambda = 45$ pm y $E_b = 0,7$ eV.

diferencia de potencial ΔV . La dependencia de esta fuerza con la distancia entre punta y muestra, z , esta dada por

$$F_{\text{electr}} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dz'} C(z') \Big|_{z'=z} (\Delta V)^2, \quad (2.8)$$

donde C es la capacidad entre punta y muestra que depende de la forma de las mismas. Esta fuerza se puede calcular para un el modelo de una esfera de radio R a una distancia d de un plano [48]. Cuando el radio de la esfera es mucho mayor que la distancia al plano, esta expresión se puede aproximar por

$$F_{\text{electr}}(z, \Delta V) \simeq -\pi \epsilon_0 R \frac{(\Delta V)^2}{z}, \quad (2.9)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, $8,854 \times 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻².

Las fuerzas de van der Waals (vdW) son fuerzas atractivas de largo alcance, cuyo origen viene de la fluctuación de los momentos dipolares eléctricos de los átomos y moléculas de la punta y la muestra. La dependencia exacta de la fuerza de vdW depende tanto de los materiales como de la forma de la punta

y de la muestra. Por ejemplo, para una esfera y un plano, la dependencia de la fuerza es [49]

$$F_{vdW}(z) = -\frac{AR}{6z^2}, \quad (2.10)$$

donde A es la constante de Hamaker, R el radio de la esfera y z la distancia esfera plano y la esfera.

En experimentos entre contactos atómicos metálicos es posible minimizar las contribuciones de origen electrostático y de vdW. La primera es posible anularla aplicando un voltaje entre los electrodos igual a la función de trabajo de las caras. La de vdW es posible minimizarla para distintas formas de la punta y la muestra.

Cuando la distancia entre punta y muestra empieza a ser suficientemente pequeña, en el rango de $5 - 2 \text{ \AA}$, el solapamiento entre las funciones de onda de los electrones de los átomos de la punta y de la muestra más próximos da lugar a una interacción adicional a la que nos referiremos como fuerzas provenientes del enlace químico, F_{chem} . Una característica común a las fuerzas relacionadas con el enlace químico es la presencia de una región repulsiva y otra atractiva. La repulsiva se da para distancias menores que la distancia de equilibrio z_0 , mientras que a distancias mayores la fuerza es atractiva.

Se ha investigado experimentalmente la dependencia de las fuerzas de corto alcance tanto con la posición de los átomos [43] como con la naturaleza química de los mismos [50]. Particularmente, se han observado entre dos puntas efectos atribuidos a la interacción metálica, descrita por Rose *et al.* [51]. Esta interacción se puede expresar en términos de energía como $E = -E_b (1 + x) e^{-x}$ donde E_b se corresponde con la energía de adhesión o ligadura, $x = (z - z_m)/\lambda$ donde z_m es la distancia del mínimo de energía $-E_b$ y λ es la longitud característica de la interacción. La fuerza debida a la adhesión es:

$$F_{\text{adh}}(z) = -\frac{E_b}{\lambda} \left(\frac{z - z_m}{\lambda} \right) \exp \left(-\frac{z - z_m}{\lambda} \right) . \quad (2.11)$$

Estos tres parámetros, E_b , z_m y λ , han sido medidos por Rubio-Bollinger, Joyez y Agraït [7] en un contacto de Au encontrando $z_m = -80 \pm 40 \text{ pm}$ y $\lambda = 45 \pm 3 \text{ pm}$ y $E_b = 0,7 \pm 0,2 \text{ eV}$.

Aunque también es posible proponer modelos empíricos para describir los enlaces químicos basados en un potencial Lennard-Jones o de Morse, que pueden ser utilizados para explicar cualitativamente la parte repulsiva y atractiva de las fuerzas de corto alcance y su rango de acción. Estos modelos no pueden describir un enlace cuya fuerza exhiba una dependencia angular,

algo característico de los enlaces químicos, especialmente acusada en el caso del enlace covalente.

2.2.1 *Funcionamiento del AFM.*

Los microscopios de fuerzas atómicas constan de una punta, que se acerca a una superficie, ejerciéndose sobre esta punta las fuerzas que se quieren detectar. Esta punta se encuentra sujeta a un extremo de un sensor de fuerzas que es generalmente un fleje⁴. Como resultado de la interacción entre la punta y la superficie, las características mecánicas estáticas (deformación de flexión y torsión) como las dinámicas (frecuencia de resonancia y factor de calidad de los distintos modos de vibración) cambian. La información sobre la interacción de la punta con la superficie puede extraerse del cambio de las características mecánicas del sensor. Para ello se utilizan distintas técnicas como el cambio en la deflexión de un haz láser que se refleja en el extremo del fleje. Esta señal, que contiene la información sobre la interacción entre la punta y la muestra se introduce en un circuito retroalimentado para controlar que la interacción entre la punta y la muestra sea constante mientras se explora la superficie de la muestra.

Las propiedades elásticas locales de los materiales pueden ser estudiadas utilizando métodos estáticos y dinámicos de la microscopía de fuerzas, que se pueden encontrar descritos en [48, 52, 53]. Los métodos estáticos utilizan una magnitud asociada a la deformación del sensor de fuerzas, estudiando la dependencia de la fuerza con la distancia entre punta y muestra. En los métodos dinámicos se fuerza al sensor a oscilar y se mide una magnitud derivada de la interacción entre la punta y la muestra, estudiando generalmente la dependencia de la amplitud de oscilación o la frecuencia de resonancia, ya que ambas varían como resultado de la interacción en función de la distancia entre punta y muestra.

En esta sección se abordará una implementación estática y dinámica a bajas temperaturas de un microscopio de fuerzas, adecuada para fabricar y manipular contactos atómicos, pues, aunque existen diseños comerciales de AFM capaces de operar en un entorno criogénico, su número es relativamente escaso frente al de diseños de STM debido a las dificultades de adaptar las técnicas de detección a los entornos criogénicos.

El sensor de fuerzas.

La detección de las fuerzas que actúan entre los átomos de la punta y la muestra se realiza midiendo la deformación de un sensor de fuerzas, similar

⁴ también llamado palanca o micropalanca.

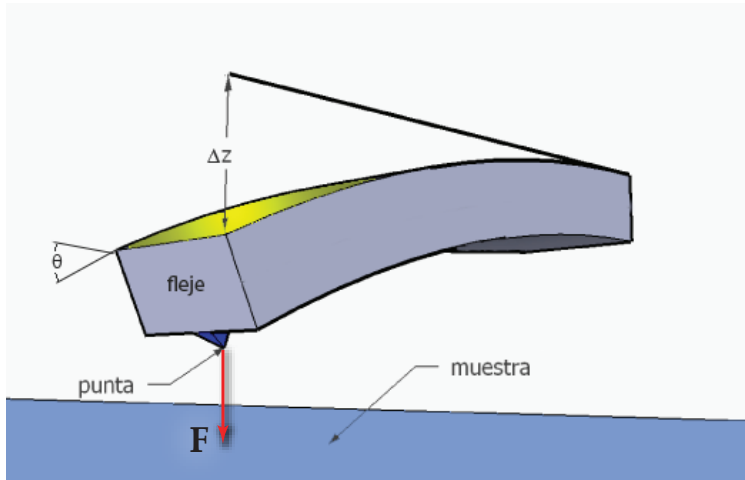


Figura 2.11: Dimensiones, sistemas de coordenadas y notación utilizada para describir la flexión del fleje de sección rectangular, cuyas dimensiones longitud L , anchura w y grosor h . Este fleje está sometido a una fuerza de flexión F en la dirección z aplicada en su punta, provocando la deformación del fleje, que en su extremo está caracterizada por la deformación Δz y el ángulo θ .

al que se muestra en la figura 2.11. Cuando esta deformación es elástica y la relación entre la fuerza aplicada (F_z) y la flexión del fleje (Δz) es proporcional, y la constante elástica de flexión es k_F .

Los sensores de fuerza adecuados para los experimentos que estudian las propiedades mecánicas de los contactos atómicos deben ser capaces de fabricar estos nanocontactos, por lo que es necesario que se pueda incrustar la punta en la superficie, sometiendo a estos contactos a ciclos de tracción y compresión. Para que el sensor sirva a este propósito hay que elegir su constante elástica de forma que su valor sea mayor que la del contacto.

Los contactos atómicos tienen una constante elástica superior a 10 N/m [54, 55, 56, 7, 57], por lo que es necesario, para fabricar y manipular estos contactos usar sensores con una punta conductora y constantes elásticas mayores que 100 N/m. Algunos sensores microfabricados disponibles comercialmente tienen constantes elásticas con valores muy bajos, entre 0,1 y 1 N/m, por lo que se ha optado por utilizar como sensor un hilo de Au, el metal a estudiar. Para ello se corta un hilo de Au de 2 mm de largo y 0,125 mm de diámetro, con una constante elástica típica mayor que 100 N/m y se fija soldándolo a un tornillo, que luego se enrosca en el cuerpo del microscopio. Este sensor carece por tanto de una punta como la de los flejes microfabricados, adecuada para

las aplicaciones en las que es necesario obtener resolución atómica lateral para adquirir imágenes de superficies.

Cuanto mayor sea la constante elástica del fleje comparada con la de los electrodos, menor será la deformación que se produzca del fleje respecto a la producida en el contacto. Además, una constante elástica que sea mayor que la de los electrodos hace previene la inestabilidad debida a que la punta esté montada sobre el fleje, conocida como salto al contacto. Esta inestabilidad ocurre en el modo cuasiestático cuando $k_{\text{eff}} < \text{máx}(\partial F/\partial z)$ [48], donde $k_{\text{eff}}^{-1} = k_{\text{F}}^{-1} + k_{\text{elec}}^{-1}$ y, cuando $k_{\text{F}} \gg k_{\text{elec}}$, no se debe a la constante elástica del fleje, sino del electrodo en sí (k_{elec}). Por tanto, este criterio nos sirve para establecer un valor mínimo de la constante elástica.

El fleje debe tener:

1. una constante elástica mayor que la del contacto para que se pueda incrustar la punta en la superficie, para así, sometiendo a estos contactos a fuerzas de tracción y compresión, fabricar los contactos atómicos.
2. una constante elástica mucho mayor que la del contacto, de tal forma que la deformación del fleje sea despreciable frente a la deformación del contacto.
3. una constante elástica tal que prevenga el salto del régimen de túnel al de contacto debido a la constante elástica del fleje.

Cuando la forma del sensor es suficientemente sencilla es posible determinar las características mecánicas estáticas (constantes elásticas) y dinámicas (frecuencias de resonancia) del sensor de fuerzas en sensores cuyas geometrías y deformaciones son suficientemente permiten usar métodos analíticos. La deformación de este sensor de fuerzas, un hilo, se puede estimar a partir del cálculo de la deformación de un fleje de sección circular. Cuando la forma del sensor es más compleja, para calcular tanto las deformaciones del sensor como sus características mecánicas, se ha de recurrir a técnicas numéricas, como el método de elementos finitos.

La deformación de un fleje, que es equivalente a una barra con un extremo empotrado y el otro libre se muestra en la figura 2.11. Para pequeñas deformaciones, producidas por una fuerza que actúa en el extremo del mismo, tiene en general tres componentes (F_x, F_y, F_z), que dan lugar a deformaciones de flexión y torsión. En el caso de que la fuerza aplicada en el extremo del fleje esté orientada en la dirección z , se tiene una deformación de flexión. El desplazamiento del fleje del extremo del fleje, Δz es [20],

$$\Delta z = \frac{L^3}{3EJ_Y} F_z \quad (2.12)$$

donde E es el módulo de Young del material utilizado, J_Y es el momento de inercia de área $J_Y = \int dS z^2$, L es la longitud del fleje cuando no está sujeto a deformaciones y la integración se hace sobre la sección del plano perpendicular al eje z . La constante elástica en la dirección z de un fleje rectangular es $k_z = wh^2E/4L^3$, y dado que el módulo de Young en una muestra de Au policristalina metales es de 80 GPa, es posible fabricar flejes con constantes elásticas en el rango 100 – 250 N/m cortando un hilo de Au.

La calibración de la constante elástica de flexión del fleje se realiza midiendo la deformación cuando se aplica una fuerza en el extremo libre. Se ha sometido el fleje a varios pesos diferentes para comprobar la linealidad de la dependencia de la deformación con la fuerza. Para ello se observa la deformación del fleje bajo un microscopio óptico, obteniéndose un comportamiento lineal para cargas pequeñas.

Detección de la deformación del fleje.

Existen diversas técnicas para detectar la deformación estática de un sensor de fuerza. El método más comúnmente usado consiste en medir la reflexión de un haz láser en el extremo del fleje a través de un fotodiodo de cuatro cuadrantes [58], como se ilustra en la figura 2.12a. Para operar estos sistemas a baja temperatura es posible guiar el haz láser entre el exterior del criostato y el fleje utilizando una fibra óptica [59]. La utilización de este método implica que el haz ha de incidir en el fleje de forma precisa, lo que hace complicado el uso de esta técnica a bajas temperaturas.

Otra técnica utilizada para detectar la deformación del sensor de fuerzas es la interferencia entre la luz reflejada desde el fleje con la reflejada en el extremo de una fibra de vidrio, que está situada muy cerca del sensor 2.12b [59, 61]. Estas técnicas son utilizadas a bajas temperaturas con éxito [62] y en presencia de campos magnéticos [63]. Una desventaja de estos dos métodos cuando se utilizan en un montaje experimental a bajas temperaturas proviene de que la potencia disponible para enfriar suele ser limitada. Por tanto, la potencia suministrada por el láser, puede producir calentamientos indeseados en el fleje.

Es posible utilizar otros métodos de detección como los sensores de fuerza piezoresistivos, [64] que han sido utilizados con éxito a bajas temperaturas [65] y miden el cambio de una resistencia en el sensor de fuerzas, de donde se obtiene la deformación del sensor. Tales diseños pueden requerir un voltaje de polarización de la señal tan alto que puede resultar en la disipación del orden de mW, por lo que puede ser inadecuado para su uso a bajas temperaturas. Otro método posible consiste en utilizar el cambio de la capacidad de un condensador formado por el sensor y un electrodo [60].

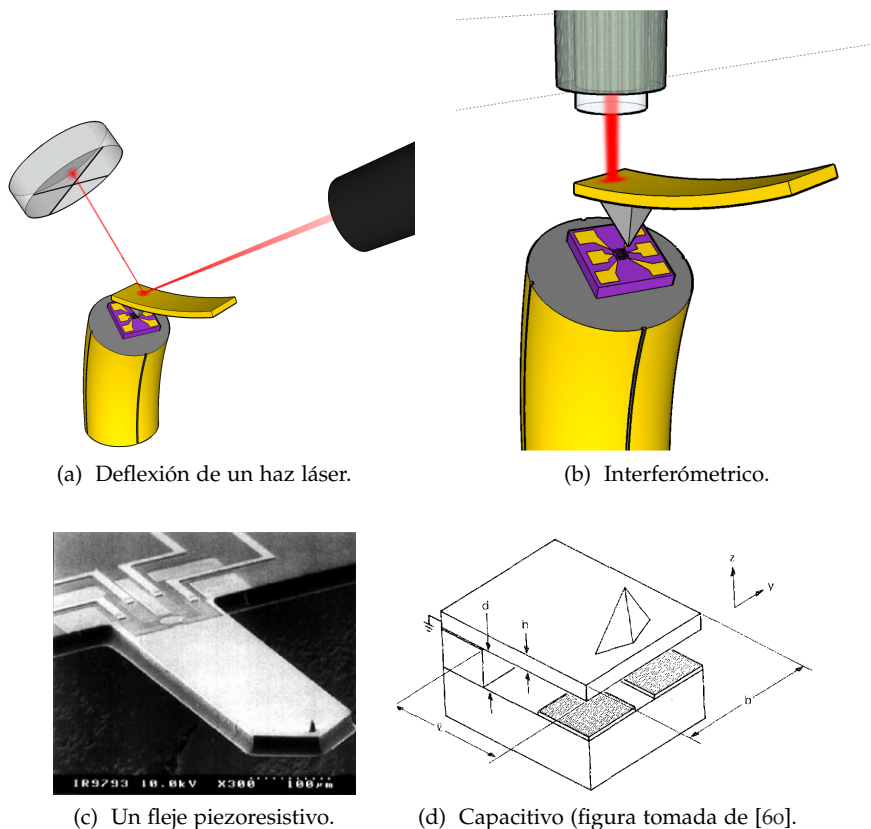
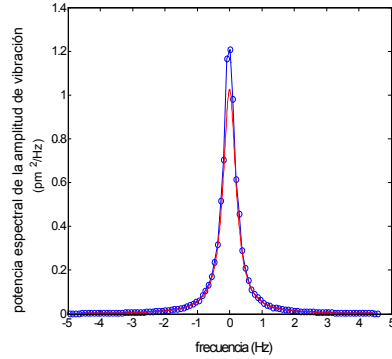


Figura 2.12: Ilustración de algunos de los métodos de detección de la flexión de un fleje.

Junto con los métodos anteriores, se puede utilizar un microscopio de efecto túnel, que no actúa como sonda local sino como sensor de desplazamiento. Este método fue utilizado por Binnig, Quate y Gerber para detectar la deformación en un AFM [9] y posteriormente por Rubio-Bollinger para detectar las fuerzas en nanocontactos [6] y en una cadena de átomos [56].

La resolución del detector está relacionada con la constante elástica del fleje y el valor de la fuerzas en los contactos atómicos, siendo estas últimas del orden de 1 nN. La constante elástica del fleje debe ser mayor que la de los contactos que se quieren fabricar que es del orden de 10 N/m. Por tanto, para tener una resolución en la fuerza de 0,1 nN cuando la constante elástica del fleje de 100 N/m es necesario un detector que resuelva 1 pm.

Figura 2.13: Espectro de la potencia espectral de deflexión (puntos) obtenido numéricamente de un fleje de Au a 4,2 K. La línea corresponde a una función lorentziana con $k = 75$ N/m y el origen del eje de frecuencias es 4312,6 Hz y el factor de calidad $Q = 9000$. Se han tomado 6×10^8 muestras a una frecuencia de muestreo es 100 kHz.



Utilizar la corriente túnel para detectar la deformación de un sensor de fuerzas, permite aprovechar la extrema sensibilidad para la detección de cambios de la corriente con la distancia en el régimen de túnel. Dado que la corriente túnel decae exponencialmente, (la longitud típica de este decaimiento es de 44 pm para una barrera aparente de 5 eV), es posible apreciar cambios de 1 pm cuando la corriente túnel varía un 2 %, lo que permite resolver valores de la fuerza de 0,1 nN para un fleje con $k_{\text{Fleje}} = 100$ N/m.

Esta resolución se evidencia en el espectro de la señal de deflexión (figura 2.13), donde se resuelve la resonancia asociada al primer modo de flexión del fleje. La constante elástica efectiva de este fleje obtenida con la calibración a temperatura ambiente es de 100 N/m, con un error del 30 %.

Aplicando el teorema de equipartición de la energía a un oscilador armónico [66] para el primer modo de flexión, es posible calibrar la constante elástica del fleje a 4,2 K utilizando la fórmula $k_B T \approx k_{\text{Fleje}} \langle A^2 \rangle$ [20]. El valor obtenido de la calibración térmica a partir del área bajo la curva es $k_{\text{Fleje}} = 75$ N/m, que está dentro del error experimental del valor obtenido con la calibración de la constante elástica a temperatura ambiente.

La amplitud de la vibración del fleje asociada a la fluctuación térmica es menor cuando disminuye la temperatura y aumenta la constante elástica. Por tanto, la combinación de un fleje con una constante elástica alta ($k \sim 100$ N/m), y de un entorno criogénico hace accesible una alta resolución en la medida de fuerzas, necesaria para los experimentos de fuerzas.

Además de la fuerza, es posible obtener el gradiente de la medida de las características dinámicas del fleje (frecuencia de resonancia y factor de calidad) [67]. La resolución del sensor hacen que sea compatible la implementación de un modo dinámico de ultra baja amplitud, propuesto

por Binnig, Quate y Gerber [9], utilizando el STM como detector de la deformación del fleje. Cuando se utiliza este modo de pequeña amplitud es posible la adquisición simultánea de F , $\partial F/\partial z$ y la amplitud.

El montaje experimental que empleamos es un STM a baja temperatura que detecta la flexión del hilo de Au que actúa como sensor de fuerzas, mientras utilizando otro microscopio para formar los contactos de Au en la cara contraria del hilo, como se muestra en la figura 2.14. Además esta configuración nos permite tener un microscopio combinado AFM y STM, pues es posible medir la corriente que pasa a través del contacto así como permite la limpieza *in situ*, lo que es relevante a la hora minimizar la presencia de contaminantes que puedan distorsionar las medidas de las propiedades mecánicas y del transporte electrónico en nanocontactos y cadenas.

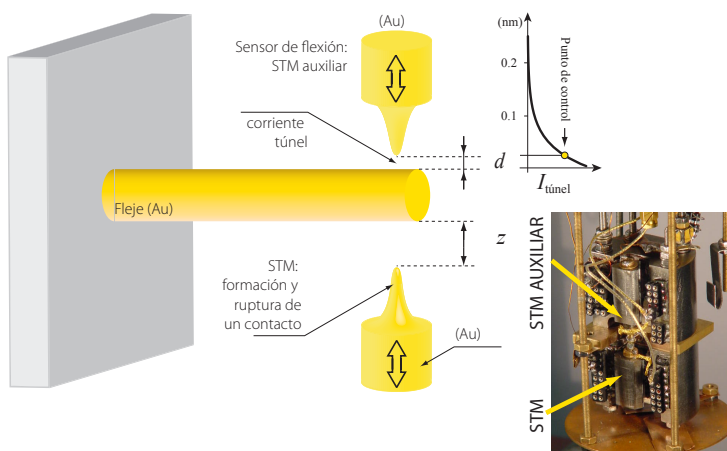


Figura 2.14: Microscopio combinado AFM y STM. Un hilo del material a estudiar (Au) se fija al cuerpo del microscopio por un extremo. En el extremo contrario se acercan dos electrodos de mismo material (Au) que pueden actuar como un STM. Uno de ellos, el superior en este caso, se utiliza para detectar la deformación del hilo de Au. Cuando formamos un nanocontacto utilizando el STM inferior, este hilo actúa como un sensor de fuerzas, y es posible medir la deformación del hilo fijando la corriente del STM auxiliar. Una imagen de este microscopio se muestra el inserto.

2.3 CRIOGENIA.

En las secciones anteriores se han descrito herramientas que están especialmente adaptadas para el estudio de las propiedades mecánicas y del transporte electrónico a bajas temperaturas. Varias son las razones que motivan el uso de un entorno criogénico.

Las propiedades del transporte electrónico en contactos de tamaño nanométrico necesitan que el contacto esté en el estado superconductor, lo que hace imprescindible el uso de las bajas temperaturas. Además, estas propiedades son estudiadas mediante técnicas espectroscópicas, que se benefician de que a bajas temperaturas la resolución aumenta pues están finalmente limitadas por la temperatura.

Aunque utilizar la corriente en el régimen de túnel para medir la flexión del sensor de fuerzas es un método que proporciona una resolución muy alta a la hora de medir cambios en la distancia presenta ciertos problemas.

Primero, para medir esta deformación con precisión subatómica es necesario que la punta se mantenga sobre el mismo átomo. Por consiguiente, es necesario considerar la difusión de los átomos sobre las superficies ya que este fenómeno afecta a la medida de la detección. En segundo lugar, aunque se puede considerar que la deformación del piezoeléctrico es proporcional al voltaje aplicado, se pueden observar desviaciones de esta dependencia lineal, asociadas a la fluencia de los granos de la cerámica. Por último, las dilataciones diferenciales térmicas entre los distintos componentes del microscopio resultan en pequeñas derivas en la posición de la punta sobre la muestra.

Aunque los modernos microscopios pueden corregir estos problemas usando distintas estrategias, el uso de un entorno criogénico proporciona una solución de los mismos, pues a 4,2 K disminuye la probabilidad de activar estos procesos térmicamente. También el comportamiento lineal de la cerámica piezoeléctrica mejora, pues el fenómeno de la fluencia depende de la temperatura [68]. Además, a temperatura y presión ambiente, la superficie de los sólidos cambia constantemente por la adsorción y desorción de átomos y moléculas que toman de la atmósfera que los rodea. Para el estudio de superficies limpias y bien definidas es necesario que el sistema experimental se encuentre en condiciones de ultra alto vacío. Las bajas temperaturas proporcionan un entorno único, ya que a 4,2 K el He es la única especie química con una presión de vapor apreciable⁵, con lo que se minimiza la exposición de estas superficies a contaminantes.

⁵ Para bajas temperaturas la presión de vapor de He y H₂ es $P_V(\text{He}) \simeq 10^3$ mbar, $P_V(\text{H}_2) \leq 10^{-5}$ mbar.

Sin embargo, la implementación a bajas temperaturas de la microscopía de sonda local presenta dificultades técnicas. Es necesario utilizar material con coeficientes de dilatación similares para minimizar la presencia de tensiones no deseadas que pudieran en último caso fracturar algún componente del STM. También es necesario un sistema de posicionamiento grueso que sea capaz de trabajar a bajas temperaturas. Además, para evitar perturbaciones externas en la señal de corriente es necesario un diseño del STM rígido y compacto. Por un lado, una alta frecuencia de resonancia ayuda a atenuar las excitaciones de baja frecuencia mientras que un diseño compacto permite utilizar muelles para suspender el STM. Además, un STM compacto y con poca masa junto con un set-up que minimice las pérdidas térmicas ayuda a minimizar el consumo de He.

La fluencia de una cerámica piezoeléctrica viene determinada por la deformación de los granos dentro de la misma. Los parámetros relevantes son la deformación aplicada y el tiempo de respuesta. Este tiempo aumenta con la temperatura de la cerámica [68]. Así, la respuesta de la misma ante un cambio en el será más parecida a la ideal ya que este fenómeno tiene una dependencia logarítmica con el tiempo de relajación.

A diferencia de otras implementaciones que pueden necesitar de un acondicionamiento específico, estas herramientas se pueden usar con un sistema experimental estándar, que no necesita de modificaciones para alojar estas sondas de microscopía de sonda local. Por tanto, para alcanzar 4,2 K se puede utilizar la técnica usual, consistente en insertar un bote donde está encerrado el microscopio en un recinto lleno de He líquido, como se muestra en la figura 2.5. Es posible, alcanzar temperaturas por debajo de 4,2 K, bajando la presión del He bombeando el recinto y usando un diodo de silicio *Lakeshore DT-471* en el cuerpo del microscopio o de la MCBJ es posible medir la temperatura.

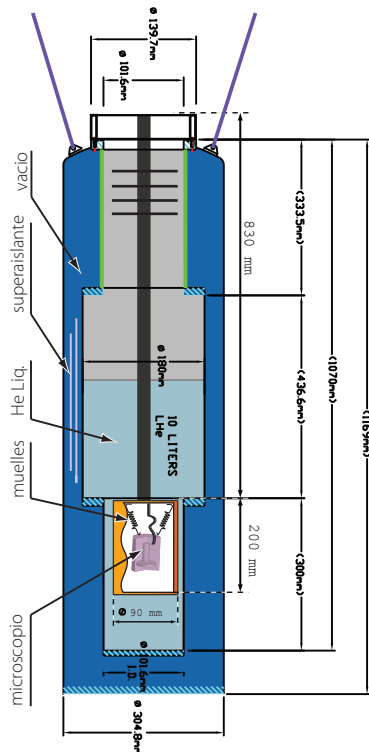


Figura 2.15: Esquema del criostato utilizado en los experimentos de fuerzas y el bote donde se aloja el microscopio.

Con objeto de minimizar el intercambio térmico entre el baño y el exterior, el recipiente que contiene este líquido está aislado del exterior a través de un compartimento vacío. Adicionalmente, este compartimento puede estar rodeado por otro recinto lleno de nitrógeno líquido. Esta última técnica no es adecuada en los experimentos que requieran la mayor estabilidad mecánica posible debido a que el nitrógeno, que está en ebullición formando burbujas de gas que pueden degradar la estabilidad mecánica.

Las sondas que contiene el bote donde está el sistema experimental están conectadas mediante cables al exterior, elegidos según la aplicación a la que estén dedicados: los cables que transportan las señales son coaxiales o pares trenzados, según las características de la señal del experimento a realizar, mientras que los dedicados al movimiento del microscopio o la MCBJ son de bronce fosforoso. Estos últimos tienen una resistencia de 16 Ohmios a temperatura ambiente y están anclados térmicamente a la pared del bote. Las prestaciones son suficientes como para mantener el experimento frío con un ritmo de evaporación de He de 0,15 – 0,17 l/h.

El bote, además, es bombeado antes de su enfriamiento hasta presiones menores que 10^{-5} mbar durante un período de aproximadamente 1 hora con dos propósitos: eliminar del bote gran parte de partículas contaminantes que pudieran impactar sobre las muestras a estudiar y por otro lado reducir la conexión térmica del sistema con el exterior. Dependiendo de las necesidades del experimento se puede añadir una pequeña cantidad de He en estado gaseoso y de alta pureza ($P(\text{He}) \simeq 2$ mbar a temperatura ambiente). El propósito de utilizar esta técnica es acelerar el intercambio térmico de el sistema experimental con el baño criogénico. Este gas puede ser retirado a bajas temperaturas mediante una criobomba de carbón activado, que adsorbe las moléculas de gas gracias a su gran superficie. En los experimentos utilizando las técnicas de microscopía de túnel y de fuerzas se ha procedido a limpiar a bajas temperaturas la zona de los contactos bien haciendo repetidas ciclos de indentación en la superficie, bien extrayendo material limpio de los electrodos. En este último caso hemos encontrado que es eficiente aplicar un campo eléctrico intenso durante un tiempo muy corto entre los dos electrodos de tal forma que se deposite una cantidad de material sobre uno de los electrodos.

Todo el criostato se encuentra suspendido de cuerdas elásticas sujetas a un soporte, y a su vez, fijado a una pila. El objeto de estas precauciones es el de atenuar de forma pasiva las vibraciones mecánicas del entorno. Dentro del bote tanto el microscopio como la MCBJ están suspendidos de muelles para atenuar aún más estas vibraciones. Todas estas precauciones son importantes para no implementar un sistema de amortiguamiento viscoelástico.

2.4 CONCLUSIONES.

La formación y estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica hace necesario el uso de herramientas experimentales especialmente diseñadas, pueseben satisfacer las demandas de estabilidad mecánica y resolución experimental. Ésto es especialmente necesario tanto para estudiar los fenómenos relacionados con las propiedades mecánicas y de transporte electrónico de los nanocontactos metálicos como para fabricar estas estructuras.

Estas demandas hacen necesario el uso de las bajas temperaturas para tener el grado de control necesario sobre estas estructuras. Para ello, se han desarrollado implementaciones de las herramientas de microscopía de sonda local (STM y AFM) que aúnan las características anteriores (estabilidad, resolución y operación en un entorno criogénico). En particular, se ha introducido la unión de rotura controlada mecánicamente, que combina la simplicidad en el diseño con un alto grado de estabilidad mecánica y una mínima exposición de los contactos atómicos a los contaminantes.

TRANSPORTE ELECTRÓNICO A TRAVÉS DE CONTACTOS MESOSCÓPICOS ENTRE METALES.

INTRODUCCIÓN

EN las últimas décadas la fabricación y caracterización de estructuras individuales de dimensiones atómicas ha suscitado entre la comunidad científica un gran interés, del que participan distintas disciplinas estando entre ellas la física, la química y la biología. La posibilidad de producir contactos entre metales de dimensiones atómicas, utilizando inicialmente el microscopio de efecto túnel y, posteriormente, con la ayuda de otras técnicas como las uniones de rotura controladas mecánicamente, ha permitido el estudio experimental del transporte electrónico en contactos que involucran hasta un sólo átomo [10]. A pesar de su aparente sencillez, que permite una comparación con modelos teóricos, dichas estructuras poseen propiedades que todavía no han sido explicadas.

Distintos factores hacen atractivo el estudio de sistemas en esta escala. Por un lado, según disminuye el tamaño de los sistemas nanofabricados, es más importante considerar el análisis de las propiedades de estas estructuras partiendo del estudio de sus componentes básicos. Esta estrategia, conocida como *bottom-up approach*, está inspirada en los sistemas biológicos. En dichos sistemas la naturaleza ha creado todas las estructuras necesarias para la vida a partir de unas unidades básicas. Del mismo modo, las estructuras de tamaño nanométrico pueden ser consideradas como el ensamblamiento de unos componentes básicos, que, en última instancia, son átomos o moléculas individuales. Hoy en día, técnicas como el STM o el AFM hacen posible la realización de esta estrategia experimentalmente. Aparte del interés que tenga la fabricación de dispositivos que con nuevas funciones, estos sistemas poseen un interés básico. Dado su reducido tamaño, los efectos derivados del confinamiento de la función de onda son espectaculares y, por tanto, presentan propiedades que merecen ser investigadas no sólo por su implicación práctica en el diseño de dispositivos.

Entre dichas propiedades de cabe mencionar las diversas magnitudes asociadas al transporte electrónico. En los metales las propiedades del transporte electrónico varían al reducir sus dimensiones hasta, en último caso, la escala atómica, como se muestra en la figura 3.16. Por ejemplo, en un sólido macroscópico, la resistencia eléctrica está determinada por la

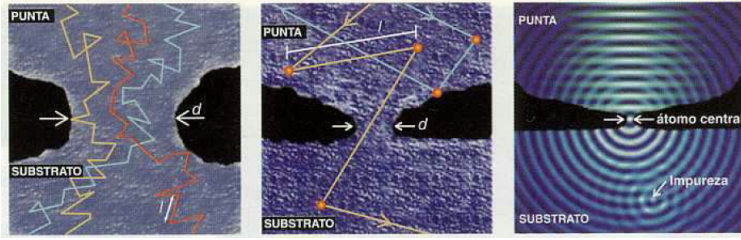


Figura 3.16: Esquema del transporte electrónico a través de un contacto puntual entre metales. Según la relación entre la anchura del contacto d , el recorrido libre medio ℓ y la longitud de onda de los electrones de conducción λ_F es necesario tratar el transporte electrónico en distintos regímenes. De izquierda a derecha se representa: el régimen clásico, el régimen balístico y el régimen totalmente cuántico.

sección, la longitud y la conductividad del conductor. Según se reducen las dimensiones de la constricción, esta relación deja de ser aplicable, hasta que en contactos tan pequeños como los de tamaño atómico es necesario recurrir a una descripción que tome en cuenta los fenómenos de interferencia y difracción del electrón.

La escala de longitudes del contacto L define un cambio de régimen macrocópico al mesoscópico, asociado a la relación entre L y la longitud de coherencia de fase L_ϕ . Esta última se define como la distancia media que se propaga un electrón cuya función de onda tiene una fase bien definida. Para $L > L_\phi$ el comportamiento es clásico, ya que el contacto es tan grande como para que los electrones experimenten varias colisiones inelásticas, provocando la pérdida de la coherencia de fase de las funciones de onda. Por el contrario, si $L < L_\phi$ es necesario considerar también la naturaleza ondulatoria del electrón.

En sistemas cuyas longitudes típicas sean aún menores que la longitud de coherencia podemos distinguir otros regímenes. Un cambio de escala relevante está asociado al recorrido libre medio del electrón en el metal, ℓ . Éste es la distancia media que recorren los electrones entre dos colisiones que tienen lugar con intercambio de momento pero sin destruir la coherencia de fase. Si $L > \ell$ el electrón sufre numerosas colisiones elásticas al atravesar el conductor y se dice que nos encontramos en el *régimen difusivo*. Por el contrario, si $L < \ell$ la probabilidad de dispersión en el contacto es mínima, salvo en las fronteras del mismo. Este régimen de transporte es el denominado *régimen balístico*. En estos contactos hay un gradiente de potencial en la región cercana al contacto que acelera a los electrones a cortas distancias. La conducción a través de este tipo de contactos fue por primera vez considerada

por Sharvin [69], que señaló la semejanza con el problema del flujo de una gas diluido a través de un orificio pequeño [70]. Utilizando una aproximación semiclásica es posible obtener la conductancia a través de un contacto de radio a . En este caso se supone que la densidad de estados de los electrones en los electrodos es la de un gas de electrones libres. Si aplicamos un voltaje V entre estos dos electrodos, la conductancia del mismo en ausencia de colisiones, está dada por

$$G_{\text{Sharvin}} = \frac{2e^2}{h} \left(\frac{k_F a}{2} \right)^2, \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck, k_F es el vector de onda de Fermi. Esta expresión, conocida como la conductancia de Sharvin, depende de la densidad electrónica a través de k_F y es independiente de la conductividad y el recorrido libre medio.

Por último, cuando las dimensiones del contacto son menores o del orden de 1 nanómetro, como es el caso de los contactos formados por un sólo átomo, la dimensión es comparable a la longitud de onda de Fermi. En este caso se dice que el transporte en este contacto no puede ser descrito utilizando argumentos semiclásicos, alcanzando el límite de una descripción completamente cuántica.

3.1 EL FORMALISMO DE LANDAUER-BÜTTIKER

Una constricción de unos pocos átomos formada entre dos electrodos metálicos, tiene dimensiones menores que el recorrido libre medio ℓ y la longitud de coherencia L_ϕ y, por tanto, el transporte electrónico en este sistema se encuentra dentro del régimen mesoscópico. El formalismo de Landauer-Büttiker¹ proporciona una descripción del transporte en este régimen. Según este formalismo, se considera que la dispersión de los electrones se produce en una región S , conectada a dos electrodos macroscópicos L y R a través de dos terminales perfectos, como se muestra en la figura 3.17. Entre estos electrodos se establece una diferencia de potencial V que hace circular una corriente eléctrica neta I . Los electrodos están a una temperatura T_L , T_R y potencial químico μ_L , μ_R bien definidos, de tal manera que se consideran como reservorios de electrones que salen o entran en ellos a través de los terminales, representados en la figura 3.17.

En este modelo, los electrones se propagan a través de los terminales como ondas planas en la dirección longitudinal. En la dirección transversal están confinados debido a las dimensiones finitas del terminal y, en consecuencia, los valores del momento transversal están cuantizados. Por simplicidad

1 Conocido también como formalismo de *scattering*.

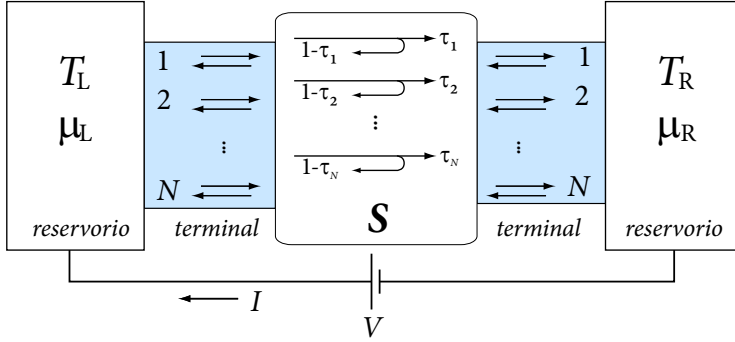


Figura 3.17: Representación esquemática del modelo que se utiliza para describir la corriente a través de un conductor en el régimen balístico. Los reservorios son los electrodos izquierdo y derecho, que proporcionan electrones a la región S con una distribución de energías que corresponden a sus potenciales químicos μ_L y μ_R y temperaturas T_L y T_R . Estos electrones, transmitidos o reflejados en la región S , son absorbidos por los reservorios.

supondremos que en los dos terminales hay el mismo número de modos, N .

Los procesos de dispersión que se producen en la región S están caracterizados por las amplitudes de probabilidad de transmisión y reflexión entre cada uno de los modos. La amplitud de transmisión (reflexión) del modo m del electrodo L al modo n del electrodo R se designa t_{mn} (r_{mn}). Este conjunto de amplitudes de transmisión forman la matriz t (r). Dado que la corriente se conserva, las matrices t y r están relacionadas por $t^\dagger t + r^\dagger r = 1$.

En particular, dicho formalismo proporciona una expresión para la corriente eléctrica en función de las amplitudes de transmisión [71]

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon [f_{\text{FD},L}(\epsilon, T_L) - f_{\text{FD},R}(\epsilon + eV, T_R)] \text{Tr}(tt^\dagger), \quad \mu_L - \mu_R = eV, \quad (3.2)$$

donde e es la carga del electrón, ϵ es la energía de los electrones medida respecto al nivel de Fermi μ_L , $\text{Tr}(\mathbf{A})$ es la traza de la matriz \mathbf{A} , $f_{\text{FD},L}(\epsilon, T_L)$ y $f_{\text{FD},R}(\epsilon + eV, T_R)$ son las distribuciones de Fermi-Dirac para el electrodo izquierdo y derecho respectivamente. La degeneración asociada al número cuántico de espín se tiene en cuenta a través del factor 2.

Es posible demostrar que la matriz tt^\dagger es diagonalizable y por tanto se puede expresar en función de sus valores propios en la base de los modos

propios [72, 73]. Cada uno de los modos propios se denomina canal del transporte electrónico, de tal forma que un electrón que se propaga a través de un canal, sufre un proceso de dispersión en la región S y continúa propagándose o reflejándose por el mismo canal: no hay dispersión entre modos. La probabilidad de que el electrón se transmita está dada por el conjunto de valores propios $\{\tau_1, \dots, \tau_N\}$. Estos coeficientes adoptan valores en el intervalo $[0, 1]$. La expresión anterior de la corriente en la base de modos propios es

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon [f_{\text{FD},L}(\epsilon, T_L) - f_{\text{FD},R}(\epsilon + eV, T_R)] \sum_{n=1}^N \tau_n(\epsilon).$$

La conductancia diferencial se define como

$$G_{\text{diff}}(V) = \left. \frac{dI(V')}{dV'} \right|_{V'=V}. \quad (3.3)$$

A temperatura cero esta ecuación se reduce a la fórmula de Landauer [74, 75]:

$$G = G_0 \sum_{n=1}^N \tau_n, \quad G_0 = \frac{2e^2}{h}, \quad (3.4)$$

donde G_0 es el *cuanto de conductancia* y su valor es $G_0 = 7,75 \times 10^{-5} \text{ S}$, y los coeficientes de transmisión están evaluados a la energía de Fermi, μ_L . En resumen, mientras los coeficientes de transmisión sean independientes de la energía en un intervalo del orden de eV alrededor de la energía de Fermi, podemos encontrar una solución al problema del transporte en donde la conductancia se pueda expresar como una suma de contribuciones de canales independientes.

Aún en el caso de que la transmisión τ sea máxima, cada uno de los canales contribuye con una conductancia finita que se corresponde con una resistencia de $h/2e^2 \approx 12,9 \text{ k}\Omega$. En contraste, en un sólido macroscópico la resistencia viene determinada por la ley de Ohm,

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (3.5)$$

donde ρ es la resistividad del material y S es la sección. En este caso, la resistencia mínima puede ser cero.

El conjunto $\{\tau_n\}$ determina la conductancia unívocamente y es llamado el número de identificación personal (PIN) de un conductor en el régimen mesoscópico. No solamente la conductancia está determinada por $\{\tau_n\}$, sino

que $\{\tau_n\}$ interviene en otras magnitudes asociadas al transporte electrónico. Por ejemplo, la densidad espectral de ruido de disparo², debida a la discretitud de las cargas, se puede escribir como

$$S_I(\tau_1, \dots, \tau_N, V) = 2eG_0V \sum_{n=1}^N \tau_n (1 - \tau_n), \quad (3.6)$$

en el caso de un metal en el estado normal y temperatura cero [77]. Esta magnitud para contactos con un solo canal de transmisión se anula si el canal está completamente abierto ($\tau = 1$) o cerrado ($\tau = 0$) [78]. Otras magnitudes como por ejemplo la potencia termoeléctrica [79] o las fluctuaciones de conductancia dependen de las transmisiones de estos canales [80].

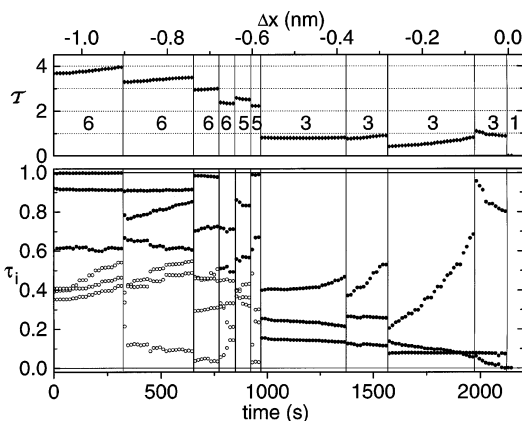


Figura 3.18: En el panel superior se muestra la evolución de la transmisión total ($\sum \tau_n$) y el número de canales abiertos en función de la separación de los electrodos (Δx) al romper una unión de Al utilizando una MCBJ a 30 mK [3]. La separación aumenta de izquierda a derecha con el tiempo (eje inferior), rompiendo el contacto a un ritmo de 0,5 pm/s hasta llegar al régimen túnel ($\Delta x > 0$). Los valores $\{\tau_n\}$ se muestran en el panel inferior. La indeterminación en la transmisión se estima menor del 1 % para los canales con símbolos • y del 3 % para los canales con símbolos ◦. Los cambios abruptos en la transmisión total se señalan con líneas verticales.

2 Del alemán *Schrotrauschen* [76], conocido por el término inglés *shot noise*.

3.2 MOTIVACIÓN

Se han estudiado las distribuciones de los coeficientes de transmisión en contactos pequeños [81, 4], cuya sección más estrecha es en último caso un átomo, determinándose las transmisiones de cada canal. Estos contactos, que están constituidos por unos pocos átomos de Al, alojan hasta 6 canales de conducción. En la figura 3.18 se muestra como evoluciona la transmisión de cada canal durante la formación de un contacto de un átomo de sección.

Estos trabajos dejan abiertas algunas cuestiones: ¿Cómo evoluciona $\{\tau_n\}$ cuando aumentamos el tamaño de la constricción? Puesto que las propiedades electrónicas están determinadas por los átomos en la constricción, ¿qué relación guardan éstas con la disposición de los átomos? ¿Es cuantificable?

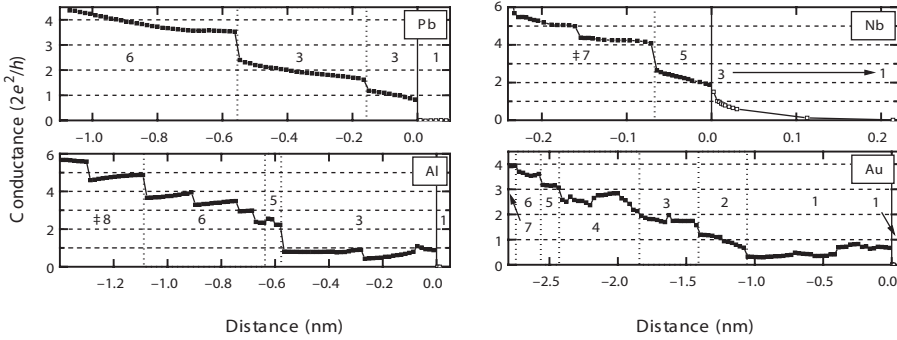


Figura 3.19: Conductancia G en función de la distancia entre electrodos. Las muestras corresponden a Pb, Al, Nb y Au en el estado superconductor a bajas temperaturas [4]. La separación aumenta de izquierda a derecha, rompiendo el contacto hasta llegar al régimen de túnel. Mientras se rompe el contacto, se midieron curvas IV con las que se obtiene el número de canales de conducción en cada región o una cota inferior de dicho número (símbolo ‡). El origen del eje de distancias corresponde al punto de ruptura del contacto.

3.3 CANALES DE TRANSPORTE EN CONTACTOS EN EL ESTADO SUPERCONDUCTOR

El conjunto de coeficientes de transmisión de los canales de conductancia $\{\tau_1, \dots, \tau_N\}$ es crucial en el estudio de las propiedades del transporte electrónico en el régimen mesoscópico. Sin embargo, dicho conjunto no puede determinarse experimentalmente en los contactos atómicos entre metales en el estado normal. No obstante, como mostraron Scheer *et al.* [3], es posible determinar los coeficientes de transmisión si el contacto se establece entre electrodos en el estado superconductor.

Esto es debido a que la curva característica *IV* de un contacto de dimensiones nanométricas presenta una *estructura subarmónica de gap* (SGS) para voltajes menores que $2\Delta/e$, donde Δ es el valor del *gap* superconductor. Esta estructura es consecuencia del fenómeno conocido como reflexión múltiple de Andreev (MAR). Por tanto, para llevar a cabo un experimento en el que se pueda hallar $\{\tau_n\}$, es necesario que los electrodos entre los que se forma el contacto se encuentren en el estado superconductor.

Como se ha visto en la sección 3.1, en el caso de un conductor mesoscópico en el estado normal, la corriente a temperatura cero puede expresarse como la superposición de contribuciones independientes:

$$I = \left(G_0 \sum_{n=1}^N \tau_n \right) V. \quad (3.7)$$

Es decir, la curva característica *IV* dibuja una recta con pendiente $G = G_0 \sum_n \tau_n$. La transmisión total es $\mathcal{T} = \sum_n \tau_n$.

Una expresión análoga para un conductor mesoscópico en el estado superconductor es posible siempre y cuando se cumpla la condición de que las reflexiones de Andreev no mezclen los canales de conductancia [82, 83, 5]. En particular, este requisito se satisface si los coeficientes de transmisión $\{\tau_n\}$ no dependen de la energía en un intervalo del orden de Δ alrededor de la energía de Fermi.

En tal caso es posible escribir la corriente total como la suma de las contribuciones de cada uno de los canales de conductancia [3],

$$I(V, \tau_1, \dots, \tau_N) = \sum_{n=1}^N i(V, \tau_n), \quad (3.8)$$

donde $i(\tau_n, V)$ es la contribución a la corriente total del canal n con transmisión τ_n . A diferencia de lo que ocurre en un conductor mesoscópico en el estado normal, $i(\tau_n, V)$ no es proporcional a V .

3.3.1 Reflexiones de Andreev y estructura de la curva IV .

Cuando alguno de los electrodos, o ambos, están en estado superconductor, existe una contribución al transporte de carga relacionada con la reflexión de Andreev [84].

La reflexión de Andreev, como se esquematiza en la figura 3.20, se produce cuando un electrón pasa de un metal en el estado normal, N, a uno en el estado superconductor, S. Este proceso de reflexión es la contribución dominante al transporte electrónico en el rango $-\Delta \leq eV \leq \Delta$, donde eV es la diferencia entre los potenciales químicos μ_R y μ_L . Un electrón que procede del electrodo N, no encuentra estados en el electrodo S en el intervalo de energías $(\mu_R - \Delta, \mu_R + \Delta)$. Esto es, no hay transferencia de carga debida al túnel de cuasipartículas en el intervalo $(\mu_R - \Delta, \mu_R + \Delta)$. Sin embargo, el electrón incidente puede sufrir un proceso de reflexión de Andreev al llegar a S y reflejarse como un hueco en el electrodo normal, transfiriendo una carga $2e$ al electrodo superconductor en forma de par de Cooper. Por tanto, la reflexión de Andreev es el mecanismo por el cual una corriente disipativa en un metal en el estado normal se convierte en una supercorriente en un superconductor. Una descripción más detallada puede encontrarse en [85] o en el libro de Tinkham [86].

En el caso de que ambos electrodos se encuentren en el estado superconductor, pueden producirse reflexiones múltiples de Andreev, lo que origina una compleja estructura en la curva característica IV . El caso más sencillo corresponde a dos superconductores iguales, es decir, con el mismo valor de Δ y una densidad de estados BCS. La componente continua de la corriente $i(\tau, V)$ a temperatura cero ha sido calculada por diversos autores [82, 5, 83, 87]. En la figura 3.21 se muestra la IV en unidades reducidas, según Cuevas *et al.* [5]. Para un valor determinado de la transmisión, por ejemplo $\tau = 0,20$, se observa en la corriente la llamada estructura subarmónica de *gap* a voltajes menores que $2\Delta/e$. Observamos inflexiones de la curva IV a voltajes

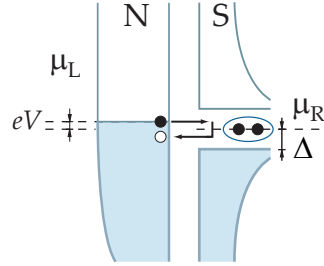


Figura 3.20: Esquema del proceso de reflexión de Andreev. Un electrón del electrodo en el estado normal (\bullet) se ve reflejado como un hueco (\circ) y crea un par de Cooper en electrodo en el estado superconductor cuando el voltaje aplicado V es menor que Δ .

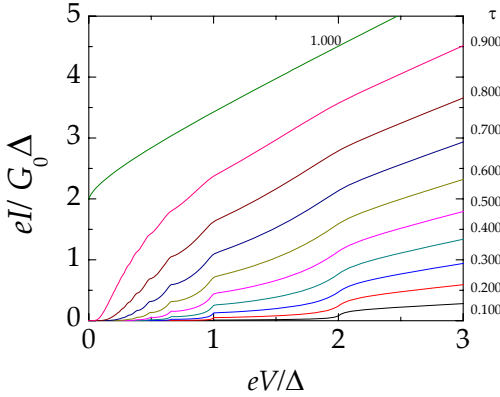


Figura 3.21: Curvas IV en unidades reducidas correspondientes a un solo canal de conducción para distintas transiciones a temperatura cero, según [5]. Las inflexiones corresponden al inicio de las reflexiones de Andreev de orden n a energías $eV_n = 2\Delta/n$.

$V_n = 2\Delta/en$, $n = 1, 2, \dots$, que están asociadas al inicio de las reflexiones de Andreev múltiples de orden n . Este esquema puede verse modificado cuando se tienen cuenta otros fenómenos, como los descritos por Bascones y Guinea [87], que son más relevantes cuando el tamaño del contacto se acerca al valor se acerca a la escala de la longitud de coherencia efectiva $\sqrt{\chi_0 L}$, que no son despreciables para $L \approx 10$ nm, especialmente en Pb.

La compleja estructura de la curva IV se puede explicar de una forma cualitativa para transiciones mucho menores que 1. Las excitaciones en el electrodo superconductor son cuasipartículas con carga negativa (tipo electrón) y cuasipartículas con carga positiva (tipo hueco). A voltajes $V > 2\Delta/e$ una cuasipartícula de carga negativa puede pasar del electrodo L al electrodo R ya que existen estados desocupados en R , tal y como se representa en el esquema de la figura 3.22a. Puesto que la cuasipartícula atraviesa la barrera una sola vez, este proceso contribuye a la corriente proporcionalmente a τ y domina para voltajes $V \geq 2\Delta/e$.

Cuando el voltaje aplicado V es menor que $2\Delta/e$, la transferencia de una cuasipartícula ya no está permitida al no existir estados en R , como se muestra en el esquema de la figura 3.22b. Sin embargo, puede existir una contribución a la corriente cuando V , aún siendo menor que $2\Delta/e$, es mayor o igual que Δ/e . Este proceso corresponde a una reflexión de Andreev, similar a la que ocurre en un contacto entre un metal en el estado normal y otro en el estado superconductor. En este rango de energías una cuasipartícula con carga negativa, tipo electrón, es reflejada como una cuasipartícula con carga positiva, tipo hueco. En la reflexión se transfiere un par de Cooper al electrodo derecho, véase figura 3.22b, y una cuasipartícula tipo hueco al electrodo izquierdo. La contribución a la corriente de este proceso es proporcional a τ^2 ya que la

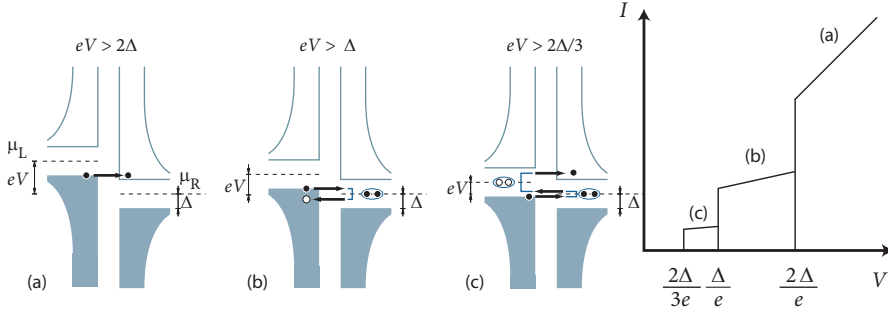


Figura 3.22: Esquema de los procesos de transferencia de carga que dan lugar a la estructura subarmónica de *gap* en la corriente que circula entre dos electrodos en el estado superconductor: túnel de quasipartículas (a), reflexión de Andreev (b), reflexión de Andreev múltiple (c) y sus contribuciones asociadas a la corriente.

barrera es atravesada por dos quasipartículas, y es la principal contribución para el intervalo de voltajes $\Delta/e \leq V < 2\Delta/e$.

A voltajes menores que Δ/e el transporte de carga se puede producir mediante procesos de reflexión de Andreev múltiples. Por ejemplo, para voltajes $V \geq 2\Delta/3e$, que corresponden al orden con $n = 3$, se puede transferir carga cuando se producen dos reflexiones de Andreev. La energía de una quasipartícula tipo electrón es tan pequeña que una vez reflejada como tipo hueco, no puede alcanzar un estado desocupado en el superconductor de la izquierda. Sin embargo, la quasipartícula reflejada (tipo hueco) sí puede sufrir a su vez una reflexión, como tipo electrón, creando un par de Cooper en el electrodo de la izquierda y una excitación tipo electrón en el de la derecha. Cuando ésto ocurre, la quasipartícula, doblemente reflejada, tiene energía suficiente como para alcanzar un estado desocupado en el superconductor de la derecha. El proceso es proporcional a τ^3 y es el dominante en el rango $2\Delta/3e \leq V < \Delta/e$.

En resumen, podemos concluir que la estructura subarmónica de *gap* es debida a las reflexiones de Andreev, que proporcionan una manera de ganar múltiplos de la energía eV del campo eléctrico. Estas reflexiones se inician a energías $2\Delta/n$, dando lugar a procesos en los que están involucradas n quasipartículas que cruzan la barrera hasta encontrar un estado disponible en los electrodos L o R . Dependiendo de si n es par o impar, al final del proceso se transfiere una quasipartícula con carga positiva al electrodo izquierdo o con carga negativa al electrodo derecho, resultando una transferencia de carga

neta desde L a R . Cuando se invierte la polaridad del voltaje, el proceso es semejante al descrito, invirtiendo el sentido de la corriente.

Además, es necesario tener en cuenta la interferencia entre los diferentes procesos que forman las reflexiones múltiples de Andreev. Diversos autores han calculado las curvas IV considerando estas interferencias [82, 83, 5, 87]. Como se muestra en la figura 3.21 según Cuevas *et al.* [5], la dependencia de la corriente con el voltaje es no lineal en el rango de energías $0 \leq e|V| \leq 2\Delta$ debido a la contribución de Andreev al transporte electrónico.

3.4 OBTENCIÓN DE LOS COEFICIENTES DE TRANSMISIÓN A PARTIR DE LA RELACIÓN EXPERIMENTAL ENTRE CORRIENTE Y VOLTAJE

En un contacto formado por unos pocos átomos, la corriente eléctrica se puede expresar como la suma de las contribuciones de varios canales en los que el valor de la transmisión es mayor que cero, es decir, abiertos. Incluso hay un solo átomo contactando los dos electrodos pueden existir varios canales abiertos y, si se incrementa el número de átomos que forman el contacto, el número de canales abiertos puede aumentar [4]. Por tanto, la obtención de $\{\tau_n\}$ en contactos de varios átomos es un problema que puede ser dividido en dos partes: por un lado, que exista la posibilidad de hallar $\{\tau_n\}$ y por otro, buscar una estrategia que permita obtener $\{\tau_n\}$.

La solución de la primera parte del problema necesita que los electrodos entre los que se forma el contacto estén en el estado superconductor. Cuando el voltaje de polarización V es tan pequeño como para que se pueda considerar a los coeficientes de transmisión independientes de la energía en un intervalo de rango eV alrededor del nivel de Fermi, la componente continua de la corriente se puede expresar tanto en el estado normal como en el superconductor³ como

$$I(V, \tau_1, \dots, \tau_N) = \sum_{n=1}^N i(V, \tau_n).$$

En el estado normal es posible utilizar la fórmula de Landauer, ecuación (3.4), y escribir

$$i(V, \tau_n) = G_0 V \tau_n, \quad (\text{normal})$$

con lo que la curva característica IV será una recta de pendiente $G_0 \sum_n \tau_n$, como en el ejemplo de la figura 3.23. Por tanto, las ecuaciones $I = G_0 V \sum_n \tau_n$ a distintos valores de voltaje V son proporcionales y forman un sistema compatible indeterminado. La consecuencia obvia es que sólo se obtendrá la transmisión de la IV de un contacto en el estado normal cuando todos los canales estén completamente abiertos, esto es $\tau_n = 1$.

³ En el caso de un superconductor es la componente continua de la corriente disipativa.

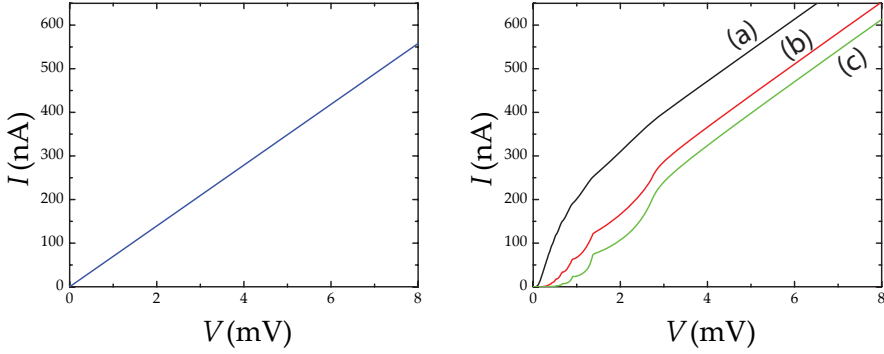


Figura 3.23: Curvas IV con transmisión total $\mathcal{T} = \sum_n \tau_n = 0,9$ que corresponden a situaciones ideales en el caso de un metal en el estado normal (panel izquierdo) y en el estado superconductor (panel derecho). En el estado normal, en este rango de voltajes donde se supone que τ_n no depende de V , se tiene una recta cuya pendiente sólo depende de $\sum_n \tau_n$ y no de los valores particulares de τ_n . En el caso correspondiente al estado superconductor, utilizando las curvas calculadas por Cuevas *et al.* [5], se han elegido tres combinaciones: (a) $\tau_1 = 0,900$, $\tau_2 = 0,000$, (b) $\tau_1 = 0,700$, $\tau_2 = 0,200$ y (c) $\tau_1 = 0,500$, $\tau_2 = 0,400$. El valor del gap superconductor es $\Delta = 1,350$ mV. A voltajes $V \gg \Delta/e$ se tiene que $G|_{\text{normal}} = G|_{\text{super}} = 0,9 G_0$.

Por el contrario, como se discute en la sección 3.3, en un contacto entre metales en el estado superconductor la corriente $I(V, \{\tau_n\})$ no depende de forma lineal con el voltaje. El sistema de ecuaciones formado por $I = \sum_n i(V, \tau_n)$ a distintos valores del voltaje V ya no es un sistema compatible indeterminado porque $i(V, \tau_n)$ no es proporcional a V . Es más, si en cada una de estas ecuaciones fijamos un valor de V , se observa que la corriente I depende de forma no lineal del valor de τ . De una forma sencilla, se muestran en la figura 3.23 distintas curvas IV , correspondientes a situaciones ideales en el caso de un metal en el estado normal y en el estado superconductor, con transmisión total $\mathcal{T} = \sum_n \tau_n = 0,9$. En el caso superconductor hemos elegido tres casos correspondientes a un sólo canal abierto, con transmisión $\tau_1 = 0,9$, y dos combinaciones distintas con dos canales abiertos. Como se puede observar, en el estado superconductor las curvas IV son marcadamente distintas mientras que en el estado normal son iguales.

La segunda parte del problema está relacionada con el procedimiento para hallar $\{\tau_n\}$. Dado que para voltajes del orden del valor de Δ/e se puede

escribir la corriente disipativa como la suma de las contribuciones de cada canal (3.8), proponemos una curva $I(V, \tau_1, \dots, \tau_N)$ construida con las curvas $i(V, \tau_n)$ calculadas por Cuevas *et al.* que se muestran en la figura 3.21 [5]. Para obtener el valor de los coeficientes $\{\tau_n\}$ se minimiza la desviación estándar de la curva IV propuesta frente a la curva IV medida experimentalmente, que depende de los valores de los coeficientes $\{\tau_n\}$.

Scheer *et al.* [4, 3] determinaron la transmisión en contactos de un sólo átomo con un reducido número de canales usando métodos de minimización de máxima pendiente [88]. Cuando el número de canales de conducción abiertos es mayor, estos métodos presentan tres inconvenientes. El primero es el coste computacional, pues se ha de calcular el gradiente de la desviación estándar en un entorno de cada punto propuesto, lo que aumenta el número de operaciones. El segundo inconveniente es que los métodos de máxima pendiente pueden quedarse atrapados en un mínimo local. Dado que en contactos formados por varios átomos el número de canales puede ser cercano a 20, es muy probable que existan muchos mínimos locales. El tercer inconveniente, relacionado con el punto anterior, se refiere a la elección de la configuración inicial, ya que puede dar lugar a varios caminos que lleven a un mínimo local distinto.

Una estimación del número de canales de conducción abiertos en un contacto de 10 átomos de sección nos la proporciona la fórmula de Sharvin para la conductancia, $G_{\text{Sharvin}} = G_0 (k_F a / 2)^2$, donde k_F es el vector de onda de Fermi y a es el radio del contacto [69]. Si tomamos un valor de $k_F = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$, y un radio atómico de $R_{at} = 1,25 \text{ \AA}$, tendremos, para un contacto de 10 átomos, $G \approx 12 G_0$. Por tanto, el número mínimo de canales de conducción, suponiendo que todos tienen transmisión 1, será 12 canales. Puesto que nuestro objetivo es estudiar $\{\tau_n\}$ en contactos mayores que los estudiados anteriormente [3, 4], con hasta 6 canales de conducción abiertos, es necesario optar por otra estrategia de minimización que no esté basada en los métodos de máxima pendiente.

Hemos encontrado que para extraer de la curva IV los valores de $\{\tau_n\}$ en contactos mayores que los formados por un átomo, es mucho más eficiente un algoritmo que sigue el método de Montecarlo conocido como *recocido simulado*⁴ [89]. Es mucho más rápido que los métodos de minimización de máxima pendiente, lo que es muy importante según aumenta el número de canales del ajuste. Además, evita quedarse atrapado en mínimos locales y tiene la ventaja de explorar muchas configuraciones iniciales.

4 Del inglés *simulated annealing*.

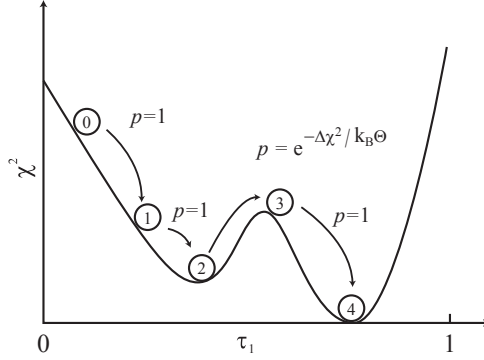


Figura 3.24: Esquema del proceso de minimización correspondiente al caso de dos canales con transmisión total 1. El sistema parte de una configuración inicial (0). Después, da un paso hasta la siguiente configuración (1) ya que χ^2 es menor. Lo mismo ocurre en el siguiente paso, sólo que ahora la nueva configuración (2) está cercana a un mínimo local. Así, la siguiente variación hasta (3) resulta en una configuración con mayor error, que puede ser aceptada de acuerdo con la probabilidad $p = \exp - (\Delta\chi^2 / k_B\Theta)$. Gracias a que existe esta probabilidad de aceptar (3) es posible alcanzar el mínimo global en el siguiente paso (4).

Para discernir cuál es $\{\tau_n\}$ para un contacto, esta implementación del recocido simulado minimiza la función χ^2 . Ésta es la desviación estándar entre la corriente registrada en cada punto k de la curva experimental

$$I_{(\text{exp}),k} = I(V_k, \tau_1, \dots, \tau_N),$$

y la corriente que corresponde a una configuración propuesta de coeficientes de transmisión,

$$I_{(\text{ajuste}),k} = I(V_k, \tau_1(\text{ajuste}), \dots, \tau_N(\text{ajuste})).$$

En cada ajuste, χ^2 se define como

$$\chi^2_{(\text{ajuste})} = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} \left(I_{(\text{exp}),k} - I_{(\text{ajuste}),k} \right)^2, \quad (3.9)$$

donde N_{exp} es el número de puntos de la curva experimental.

Aunque cada una de las curvas propuestas depende de N parámetros (el conjunto de transmisiones) nos ceñiremos al caso más simple para explicar el

proceso de obtención de $\{\tau_1, \dots, \tau_N\}$. Éste se corresponde con el caso en el que hay dos canales con transmisión total 1, y en consecuencia, la función error χ^2 sólo depende de una variable independiente τ_1 . Se puede suponer que la dependencia de la función error χ^2 con τ_1 está representada en la figura 3.24. La solución del problema corresponde al valor de τ_1 que anula a la función error, χ^2 . Partiendo del punto inicial se varía de forma aleatoria la transmisión de la curva $\tau_{1,(0)}$ a $\tau_{1,(1)}$, y se computa el cambio resultante a la desviación estándar, $\Delta\chi^2$.

Los criterios entre los que distingue el algoritmo dependen de la diferencia entre el error de la configuración actual y la nueva. Si la configuración nueva tiene un error menor o igual que la anterior, como es el caso, ésta es aceptada siempre, y es usada como punto de partida para el nuevo paso. La siguiente configuración, $\tau_{1,(2)}$, también es aceptada porque χ^2 es menor. Además el valor de χ^2 en $\tau_{1,(2)}$ se corresponde con un mínimo local. Una nueva variación de $\tau_{1,(2)}$ a $\tau_{1,(3)}$ nos lleva a un valor de χ^2 mayor. En este caso, en el que $\Delta\chi^2 > 0$, se utiliza el llamado criterio de Metropolis [90]. Según este criterio, la probabilidad de que la configuración sea aceptada es

$$\exp \left[- \left(\chi^2 \left(\tau_{1,(3)} \right) - \chi^2 \left(\tau_{1,(2)} \right) \right) / k_B \Theta \right] , \quad (3.10)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y Θ es un parámetro del ajuste.

La forma de implementar la parte aleatoria de este algoritmo consiste en elegir un número R que sigue una distribución de probabilidad uniforme en el intervalo $[0,1]$ y compararlo con $p = \exp - (\Delta\chi^2 / k_B \Theta)$. Si en esta comparación $R < p$ entonces la nueva configuración es aceptada. Esta probabilidad de aceptar un ajuste peor es la que puede evitar un mínimo local. Supongamos que la configuración con $\tau = \tau_{1,(3)}$ es aceptada. Entonces se alcanza el mínimo global en el siguiente paso, que corresponde a $\tau_{1,(4)}$ y es aceptado puesto que $\Delta\chi^2 < 0$.

La evolución de las configuraciones durante la minimización depende de forma crucial de Θ , ya que esta elección de p tiene la consecuencia de que el sistema evoluciona hacia una distribución de Boltzmann. Lo que distingue al algoritmo del recocido simulado de otro que utilice el criterio de Metropolis es que Θ se reduce gradualmente según aumenta el número de iteraciones. Cuando Θ es mucho mayor que $\Delta\chi^2$ se tiene una alta probabilidad de ocupar cualquier configuración aunque aumente χ^2 . De esta forma se pueden explorar muchas configuraciones al principio del proceso de minimización. Según disminuye Θ se reduce el conjunto de configuraciones accesibles a aquellas con un menor valor de χ^2 . En última instancia, esto es, si $\Theta = 0$, el proceso se comporta como un método de máxima pendiente que sólo acepta configuraciones con χ^2 menor.

De una forma general, el proceso es más sensible a las variaciones de χ^2 cuanto menor sea el valor de Θ . Si Θ disminuye muy lentamente, el sistema tiene una mayor probabilidad de encontrar el mínimo global. No obstante esto es impracticable para valores de N mucho mayores que 1.

Existe una conexión entre encontrar el mínimo de una función que depende de muchos parámetros y el comportamiento de los sistemas con varios grados de libertad en equilibrio térmico a una temperatura fija [91, 89]. Así, el recocido simulado es una adaptación del algoritmo introducido por Metropolis *et al.* [90], que genera una trayectoria tal que los estados ocurren con la probabilidad de la distribución de estados del colectivo canónico, que depende de la energía del estado y de la temperatura. Para ello se construye un camino aleatorio que tiende hacia la distribución de equilibrio del conjunto canónico [91]. En nuestro caso, el papel de la energía lo juega χ^2 y el de la temperatura Θ . Así, bajar Θ equivale a bajar la temperatura del sistema y de ahí el nombre de *recocido simulado*.

Este algoritmo se ha implementado utilizando el lenguaje *Object Pascal* dando lugar al código AEVCarlo. Este código está compilado utilizando el paquete de software Borland Delphi®. El programa AEVCarlo funciona bajo el sistema operativo Microsoft Windows®. Cuenta con una sencilla interfaz gráfica donde es posible elegir el intervalo de voltajes dentro del rango que va de 0 a $6\Delta/e$, donde se ajusta la curva IV experimental a la suma de las curvas calculadas para un solo canal $i(V, \tau)$. El juego de curvas teóricas lo ha proporcionado J. C. Cuevas y consta de 1000 curvas $i(eV\Delta, \tau)$ para cada valor de τ en $0 < \tau \leq 1$, variando entre dos transmisiones $\tau_{s+1} - \tau_s = 0,001$, $s = 1, \dots, 1000$. El intervalo de voltajes $0 \leq V < 6\Delta/e$ está dividido en 600 partes, variando entre dos voltajes $V_{k+1} - V_k = 0,01\Delta/e$, $k = 1, \dots, 600$. En el programa AEVCarlo el usuario elige bien un valor del χ^2 , por debajo de la cual se detiene el proceso de ajuste, bien un número máximo de iteraciones. Como parámetro orientativo, el tiempo en realizar 1000 iteraciones con 20 canales en un procesador Intel Pentium III® a 930 MHz es aproximadamente 1s. Este programa se utiliza con éxito en otros laboratorios ajenos a esta Universidad: grupo *Quantronique*, Dr. C. Urbina), CEA-Saclay, grupo de la Prof. E. Scheer, Universität Konstanz y grupo *Atomic and Molecular Conductors*, Prof. J. M. van Ruitenbeek, Universiteit Leiden.

3.5 MONTAJE EXPERIMENTAL

Para realizar los experimentos a bajas temperaturas se emplea un criostato de vidrio. Este criostato permite alcanzar temperaturas de hasta 1,5 K. Esto limita la elección del material con el que formamos los contactos a aquellos que tienen una transición al estado superconductor con una temperatura crítica

mayor que 1,5 K. El Pb es un metal con una temperatura crítica de 7,19 K y un campo magnético crítico de 803 Oe a 0 K [92]. Además, en ausencia de campos magnéticos externos, la curva característica *IV* ha sido bien descrita con anterioridad en el caso de contactos de Pb de hasta un solo átomo en condiciones similares de temperatura [4].

3.5.1 *Fabricación de los contactos atómicos*

La técnica elegida para formar los contactos atómicos es la unión de rotura controlada mecánicamente (MCBJ), que se ha descrito ampliamente en la sección 2.1.3. Esta técnica proporciona dos superficies limpias a temperaturas criogénicas, lo que minimiza la exposición a la contaminación de las superficies donde se fabrican los contactos. Además, es muy estable frente a perturbaciones mecánicas externas, lo que es fundamental para poder registrar una curva *IV* con unas condiciones de estabilidad mecánica óptimas de donde podamos obtener $\{\tau_n\}$.

Para fabricar los contactos atómicos se suelda un hilo de Pb, de pureza 99,99 + % y diámetro 0,25 mm, a un sustrato flexible. Dado que las vibraciones externas se transmiten a través de la MCBJ, es favorable disminuir la relación entre la deformación del hilo y el desplazamiento al que se fuerza al sustrato⁵, ecuación (2.7). Por tanto, se reduce la distancia entre estas fijaciones hasta un valor típico de 0,1 mm utilizando un pegamento epoxídico [28]. A continuación, se hace una incisión en el hilo con una cuchilla entre las dos gotas de pegamento, cuya finalidad es facilitar la ruptura del hilo en la zona entre fijaciones. Cada uno de los extremos del hilo se ha soldado a un electrodo, donde se conectan los cables de las señales de corriente y voltaje.

Este sustrato, una vez montado en MCBJ según se ha descrito en la sección 2.1.3, se introduce en un bote cerrado herméticamente donde se hace vacío hasta que en el recinto se alcanza una presión de 5×10^{-5} mbar a 300 K. Si fuera necesario acelerar el intercambio térmico entre la MCBJ y el baño, se puede añadir gas de He al recinto después de bombear éste hasta que ha alcanzado la presión de 5×10^{-5} mbar, y antes de bajar la temperatura del mismo. La presión debida a la cantidad de He gas introducida sube hasta 2 mbar a 300 K.

Para bajar la temperatura de la MCBJ, se sumerge el bote en un baño de He líquido que, a presión atmosférica, se encuentra a una temperatura de 4,2 K. La MCBJ está en contacto térmico con el bote a través de unas

⁵ Para conseguir una estabilidad mecánica óptima cuando formamos contactos atómicos, es favorable tener una relación de desplazamiento pequeña, porque las vibraciones externas que se transmiten a través del mecanismo donde se monta la muestra también son reducidas por la relación de desplazamiento.

láminas de cobre OFHC⁶ de alta conductividad térmicas que unen la MCBJ con la tapa del bote. Si se ha añadido una atmósfera de He para acelerar el intercambio térmico, se puede utilizar una bomba de carbón activo para adsorber el gas de esta atmósfera a bajas temperaturas. De esta forma, a 4,2 K, las superficies (por ejemplo, las que forman las paredes del bote) actúan como una criobomba adsorbiendo las moléculas de los gases y creando condiciones de vacío criogénico.

La ruptura del hilo se hace utilizando el motor de la MCBJ después de que ésta haya alcanzado una temperatura de 4,2 K. Esta temperatura se puede medir utilizando un termómetro de diodo de silicio, modelo Lakeshore DT-470, anclado térmicamente al cuerpo de la MCBJ, cuya curva característica IV está calibrada en función de la temperatura. Una vez se tienen condiciones de vacío criogénico, se rompe el hilo de forma que se obtienen dos superficies limpias donde podemos fabricar los contactos a estudiar. Utilizando el motor, podemos controlar la distancia entre los electrodos hasta que ésta sea suficientemente pequeña como para que estos contactos se puedan formar utilizando los transductores piezoeléctricos de la MCBJ.

Es posible bajar la temperatura del líquido donde está inmerso el dispositivo experimental hasta 1,5 K, disminuyendo la presión en el recinto donde se encuentra el He líquido. Para esto se utiliza una bomba rotatoria que baja la presión hasta 7 mbar. Al fabricar los contactos utilizando sólo los transductores piezoeléctricos, podemos mantener la MCBJ fría pues la potencia eléctrica disipada en forma de calor es menor que la que se disipa utilizando el motor.

3.5.2 Señales Eléctricas

La MCBJ necesita cables para establecer las señales eléctricas que controlan el motor y los piezoeléctricos. Estas señales están filtradas a su entrada utilizando un conector provisto de un filtro, modelo Cinch, para eliminar las componentes de alta frecuencia. Además, dado que los contactos que se estudian se encuentran entre electrodos en

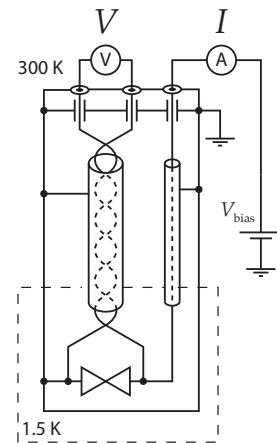


Figura 3.25: Esquema del montaje experimental utilizado en la medidas de las curvas IV de los contactos atómicos. El contacto está representado por el símbolo $\triangleright\triangleleft$.

6 OFHC es la sigla de *Oxygen Free High Conductivity Cooper*.

el estado superconductor, es necesario medir

la corriente y el voltaje que cae en el contacto con cuatro terminales, ya que la resistencia de los hilos no es despreciable frente a la resistencia del contacto. Para simplificar el circuito, se reduce el número de hilos conectando uno de los terminales a tierra. Los hilos, por los que circula la corriente (I) y se mide el voltaje (V), requieren un diseño más cuidadoso con objeto de evitar la inyección de señales de alta frecuencia al contacto en el estado superconductor.

El bote, que contiene la MCBJ, y los tubos que contienen los cables, forman una caja de Faraday cuando están conectados a tierra, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.25, con aperturas para los conectores. Para evitar los efectos de las componentes de alta frecuencia en los hilos que bajan hasta la MCBJ, dado que los conectores BNC y los cables coaxiales forman una antena, es necesario que las señales eléctricas que pasan a través de los hilos estén atenuadas a altas frecuencias. Se han utilizado filtros estándar (condensadores *feedthrough*) que consisten en condensadores con una capacidad distribuida longitudinalmente de 12 nF.

La medida del voltaje V que cae en el contacto, se hace a través de un par de hilos trenzados de manganina de diámetro 0,1 mm y una resistencia por cada cm de hilo de $0,57 \Omega/\text{cm}$. La resistencia de cada hilo es de 63Ω . Esta configuración de par trenzado tiene la ventaja de que minimiza las interferencias electromagnéticas comunes a la señal de cada uno de los hilos. Para filtrar de forma adicional esta señal, el par trenzado está dentro de un capilar de acero de pared fina y diámetro externo 1 mm. La capacidad distribuida longitudinalmente entre cada uno de estos hilos y el tubo del capilar es 100 pF.

La señal de voltaje se conecta a un amplificador de instrumentación (modelo Analog Devices AD625) como se muestra en la figura 3.26. La ganancia de la señal de salida de este amplificador es 400. Un segundo amplificador (Analog Devices OP27) configurado como un amplificador inversor con ganancia 1, filtra la señal como un filtro RC de paso bajo con $f_{3\text{dB}} = 3,4 \text{ kHz}$ y una atenuación de 20 dB/década.

El hilo por el que circula la corriente I es de manganina, y está dentro de un capilar idéntico al del par trenzado, con las mismas características de atenuación por tener una resistencia y capacidad semejantes. Este hilo, tras el filtro atenuador de las señales de alta frecuencia, se encuentra conectado a un convertidor corriente-voltaje que mide la corriente que circula por el hilo y el contacto, como se muestra en la figura 3.26.

El amperímetro consta en primer lugar de un amplificador de transimpedancia. Este amplificador (modelo Burr-Brown OPA 602) está realimentado a través de una resistencia R_F . Esta configuración es la usual en los ex-

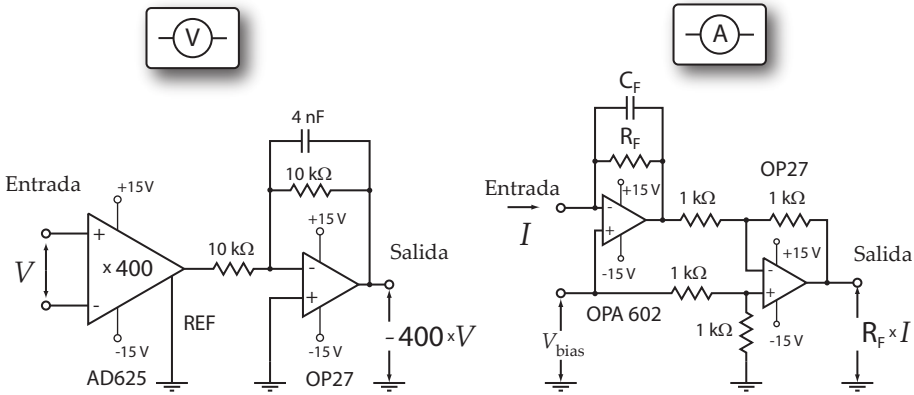


Figura 3.26: Esquema de los circuitos electrónicos empleados como voltímetro (izquierda) y amperímetro. El voltímetro consta de un amplificador de instrumentación AD625 seguido de un amplificador que invierte la señal cuya función de transferencia es igual a la de un filtro de paso bajo de primer orden, $f_{3\text{dB}} = 3,4\text{ kHz}$. El amperímetro consta de un amplificador OPA 602. La entrada inversora de este amplificador está conectada al hilo por el que circula la corriente y realimentada a través de una red, que consta de una resistencia R_F y una capacidad C_F . La entrada no inversora está conectada al voltaje de polarización V_{bias} .

perimentos que miden corrientes del orden de 1 nA . El amplificador (OPA 602) tiene dos entradas FET, lo que hace que tenga un bajo nivel de ruido en corriente, $0,6\text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$. Este factor lo hace adecuado para medir fuentes de alta impedancia, como ocurre cuando medimos la corriente en un STM. Dado que nos interesa la componente continua de la corriente, es posible limitar las contribuciones de alta frecuencia reduciendo el ancho de banda de la señal. Una solución sencilla consiste en añadir un condensador C_F en paralelo a la resistencia de realimentación R_F . Así, la función de transferencia del amplificador se multiplica por la de un filtro RC de paso bajo con resistencia R_F y capacidad C_F . Dado que uno de los terminales del contacto está a tierra, el voltaje de polarización del contacto (V_{bias}) se establece en el amperímetro, concretamente en la entrada no inversora del amplificador OPA 602. De esta manera, V_{bias} está sumada a la señal a la salida del OPA 602. Para tener un convertidor corriente-voltaje con una señal de salida proporcional a la corriente se resta el valor V_{bias} utilizando el circuito que le sigue, compuesto por una red de resistencias, todas con un valor de $1\text{ k}\Omega$, y un amplificador Analog Devices OP27.

Ambas señales (I , V) se registran utilizando una tarjeta de adquisición de datos que mide voltajes entre -10 y 10 V con 16 bits de resolución y, por tanto, resuelve diferencias de hasta $0,30$ mV.

3.6 CANALES DE CONDUCTANCIA EN NANOCONTACTOS DE PLOMO

Los contactos formados por estructuras que involucran pocos átomos son un sistema ideal para investigar las propiedades electrónicas en el régimen mesoscópico. Si la conductancia está determinada por los átomos que ocupan la región más estrecha del contacto, se podría esperar que refleje características relacionadas con la naturaleza química de los átomos que forman la constricción y con la estructura en que se disponen estos átomos.

Hemos utilizado Pb para fabricar estos contactos, pues para obtener $\{\tau_n\}$ es necesario que los electrodos estén en el estado superconductor y la temperatura mínima que podemos alcanzar con la MCBJ es $1,5$ K. Esta temperatura es aproximadamente 5 veces menor que la temperatura crítica de la transición en Pb al estado superconductor en ausencia de campos magnéticos externos, $T_c = 7,3$ K. Respecto al niobio, el otro elemento estudiado con anterioridad cuya temperatura crítica mucho mayor que $1,5$ K, $T_c = 9,0$ K, se ha observado que la curva IV en el régimen de túnel del que se obtiene el valor del *gap* superconductor, presenta a energías $eV = 2\Delta$ una característica que no está presente en las curvas calculadas teóricamente para un superconductor BCS, y que no ha sido explicada totalmente [93]. Por el contrario, el Pb no presenta esta característica en la curva IV en túnel y es posible extraer el valor de la energía del *gap* superconductor. A temperatura cero esta energía es $\Delta_0 = 1,35$ meV. Además, en el régimen de contacto, la curva IV ha sido bien descrita con anterioridad en el caso de los contactos formados por un solo átomo entre electrodos en el estado superconductor [4].

3.6.1 Obtención de $\{\tau_n\}$

Dado que la conductancia de un contacto superconductor cuando $V_{\text{bias}} \gg \Delta/e$ coincide con su conductancia en el estado normal G_N [3], mostramos en la figura 3.27 la variación de la conductancia en función del desplazamiento entre electrodos z cuando aplicamos $V_{\text{bias}} = 10$ mV. Según se aumenta la distancia entre electrodos, la curva presenta una serie de etapas en las que la conductancia cambia de forma suave separadas por saltos bruscos. Los saltos bruscos se corresponden a una relajación de las tensiones en el contacto consecuencia de una reconfiguración de los átomos del mismo, mientras que las etapas con un cambio suave se corresponden con deformaciones elásticas en el contacto [6]. En las etapas elásticas es posible observar como al aumentar

la deformación a la que está sometido el contacto, disminuye el valor de la conductancia. Ésta es una característica del Pb atribuida a la contribución de los orbitales con carácter p a la conductancia y, a la interacción espín-órbita que afecta a estos orbitales p [94].

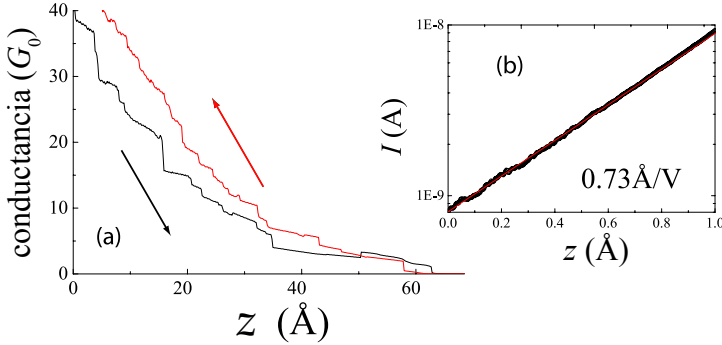


Figura 3.27: Panel (a): conductancia de un contacto en función de la distancia entre electrodos, calibrada según la curva que se muestra en el panel (b). Se observan saltos en la conductancia correspondientes a las reorganizaciones de los átomos que forman el contacto. El voltaje entre los electrodos es de 10 mV. Panel (b): corriente en función de la distancia en el régimen túnel. El voltaje entre los electrodos es $V_{\text{bias}} = 100$ mV. La temperatura medida en el cuerpo de la MCBJ es 1,8 K.

Para fabricar un contacto de un átomo se rompe un hilo de Pb con una MCBJ siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5. Una vez roto el hilo de Pb a 4,2 K, se pueden fabricar contactos a 1,5 K utilizando los transductores piezoeléctricos. En una MCBJ, la relación entre el voltaje aplicado a los transductores piezoeléctricos V_{piezo} y la distancia entre electrodos z es diferente en cada montaje. Es posible calibrar esta relación de diversas formas [23], lo que es más relevante cuando z es un parámetro crucial del experimento. Se ha calibrado esta relación registrando la variación de la corriente frente a la distancia entre los electrodos en el régimen túnel, como se muestra en el panel derecho de la figura 3.27. Si se conoce la altura de la barrera aparente, entonces se puede calibrar la corriente en función del desplazamiento entre electrodos. Utilizando un valor para la altura de la barrera similar al de la función de trabajo de 4,25 eV [92], se puede estimar una relación entre z y V_{piezo} de $0,73 \text{ \AA/V}$.

El ajuste de una curva IV

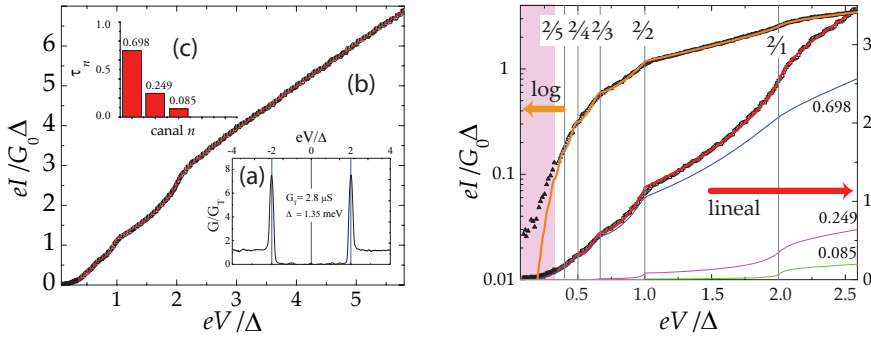
En una MCBJ es posible mantener estable el contacto de un átomo durante horas, mientras se registran las curvas *IV*. Aún con el sistema de bombeo conectado, la amplitud de las vibraciones de origen mecánico es menor que 1 pm. Para obtener los valores de $\{\tau_1, \dots, \tau_N\}$ en esta curva *IV*, se utiliza el ajuste según el algoritmo descrito en la sección 3.4. El valor de Δ , necesario para el ajuste, se puede obtener de una curva *IV* en el régimen de túnel. En este caso el valor de Δ se obtiene de derivar numéricamente la curva *IV* y medir la posición en voltaje de los picos de la conductancia diferencial, como se observa en la figura insertada en 3.28a, obteniendo $\Delta = 1,35$ meV.

En la figura 3.28 se muestra una curva *IV* con transmisión total $\mathcal{T} = \sum \tau_n = 1,03$. En esta curva se aprecian inflexiones en la componente continua de la corriente a voltajes $V_n = 2\Delta/en$, la estructura subarmónica de *gap* (SGS), debida a las reflexiones múltiples de Andreev cuando $eV \leq 2\Delta$. Dado que es apreciable en la corriente el cambio de la rama de supercorriente a la rama de corriente de cuasipartículas, como se puede observar en la figura 3.28 en escala semilogarítmica, se ha ajustado la curva desde $V = 0,32\Delta/e$ hasta $V = 5,99\Delta/e$, despreciando la zona sombreada del panel derecho de la figura 3.28. Además, las inflexiones son más suaves en la curva experimental debido a que la temperatura de los electrodos y el contacto se comparan con curvas calculadas a temperatura cero. Ambos puntos limitan la precisión en el ajuste, pues pueden ser relevantes para aquellos canales con transmisión muy pequeña, lo que además impone una limitación al número de canales abiertos que es posible obtener de estos experimentos ni permiten discriminar efectos como los expuestos por [87].

En el ajuste se varían 5 canales a lo largo de 100 000 iteraciones. Como resultado, la curva *IV* se ajusta a una con tres canales abiertos y transmisiones $\tau_1 = 0,698$, $\tau_2 = 0,249$ y $\tau_3 = 0,085$ y dos canales cerrados con $\tau < 0,001$. Si repetimos este ajuste 10 veces obtenemos tres canales abiertos con un valor promedio de transmisiones $\tau_1 = 0,70$, $\tau_2 = 0,25$ y $\tau_3 = 0,08$.

Evolución de $\{\tau_n\}$ en función de la conductancia

Aunque experimentalmente no es posible elegir ni el número de átomos ni la disposición de los mismos en un contacto atómico, sí podemos elegir aquellos con una transmisión total determinada. Por tanto, cabe preguntarse cómo evoluciona el conjunto de transmisiones $\{\tau_n\}$ cuando abandonamos el contacto de un solo átomo y aumentamos su tamaño. Con objeto de obtener $\{\tau_n\}$ se registra la curva *IV* para contactos con valores de la transmisión total de 2, 4, 6, 10 y 15 en un rango de voltajes desde $-6\Delta/e$ hasta $6\Delta/e$. Puesto que a voltajes mucho mayores que Δ/e la conductancia diferencial en



- (a) En el inserto (a) se muestra la derivada numérica de una curva IV en el régimen de túnel. La conductancia a valores altos de V es $G_T = 2,8 \mu S$. Del valor de V en el que la conductancia diferencial es máxima se extrae $\Delta = 1,35$ meV. Después se forma un contacto, y se registra la curva IV que se muestra en (b). Ésta tiene una transmisión total $T = \sum \tau_n = 1,032$. La curva experimental (símbolos) se analiza con el programa AEVCarlo y el resultado de este análisis es la curva representada por la línea roja. Esta última curva es la suma de la corriente que corresponde a tener tres canales abiertos con transmisiones $\tau_1 = 0,698$, $\tau_1 = 0,249$ y $\tau_1 = 0,085$ y dos cerrados, cuyos valores se representan en el inserto (c).
- (b) Ampliación de la curva IV del panel contiguo en el rango de energías donde aparece la SGS. Se muestra la curva experimental y su ajuste en dos escalas: logarítmica—con símbolos Δ (experimento) y línea naranja (ajuste)— y lineal —símbolos \square (experimento) y línea roja (ajuste). Tanto en la IV experimental como en su curva resultante del ajuste se aprecian las inflexiones debidas a las reflexiones múltiples de Andreev a voltajes $V_n = 2\Delta/en$, $n = 1, 2, 3, 4$, y 5 . Debido al cambio de la rama de supercorriente a la rama de corriente de cuasipartículas, se desprecia en el ajuste la región $eV < 0,32\Delta$ (zona sombreada y símbolos $\blacksquare, \blacktriangle$).

Figura 3.28: Resultado del proceso de análisis de una curva IV en un contacto de Pb en el estado superconductor creado utilizando MCBJ a 1,6 K.

un contacto entre electrodos en el estado superconductor es igual a la del metal en el estado normal, G_N , se pueden seleccionar los contactos sobre los que medimos la curva IV . Esta conductancia se puede medir de la pendiente de la curva IV a voltajes $V_{bias} = 10$ mV con ayuda de un amplificador Lock-In. Para hallar $\{\tau_n\}$ en distintas configuraciones del contacto, éste se forma y se destruye entre cada registro de una curva IV , de manera que cada una de ellas se corresponda a una configuración distinta de los átomos en el contacto. En los contactos con valores de transmisión mayor que 15 no es posible fijar el valor de la transmisión total con precisión, pues puede observarse como disminuye la corriente de exceso a altos voltajes, con lo que disminuye el valor del gap superconductor de forma apreciable; este fenómeno se atribuye

a que el contacto se calienta [95]. Por tanto, se ha cernido el análisis a analizar contactos con transmisión total $\mathcal{T} \leq 15$.

A continuación, se extraen los coeficientes de transmisión para cada una de las configuraciones. En la figura 3.29 se muestra una secuencia de ajuste. Se registran las curvas IV para un contacto con transmisión total $\mathcal{T} = 2, 4, 6, 10$ y 15, tal y como se muestra en el panel izquierdo de la misma figura. En ella se observan las inflexiones correspondientes a las reflexiones de Andreev que dan lugar a la SGS. La curva IV resultante se muestra en la figura 3.29. Las curvas experimentales muestran un comportamiento más suave en voltajes cercanos a $2\Delta/en$, atribuible a que la temperatura mínima es 1,5 K, mientras que las curvas teóricas están calculadas a temperatura 0 K. Además, al igual que la curva IV de la figura 3.28 descrita anteriormente, a pequeños voltajes tiene lugar el cambio de la rama de supercorriente a la rama asociada a la corriente de cuasipartículas. Aunque es posible controlar este cambio en algunos sistemas, como MCBJ nanolitografiadas [96], no es posible en una MCBJ hecha con un hilo como la que se utiliza en estos experimentos. Al igual que antes, esta parte de la curva IV no es considerada en el ajuste.

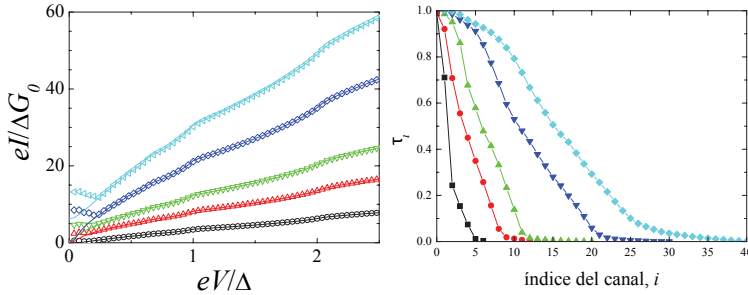


Figura 3.29: Panel izquierdo: curvas IV correspondientes a distintas realizaciones de contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ y sus correspondientes ajustes. Se observan inflexiones a voltajes $V_n = 2\Delta/en$ asociadas a las reflexiones de Andreev. Panel derecho: $\{\tau_n\}$ correspondientes a las curvas IV del panel (a). Los índices del canal están numerados de menor a mayor según disminuye su transmisión τ_n .

Del resultado del ajuste se obtiene el conjunto de coeficientes de transmisión o PIN de cada una de las realizaciones experimentales del contacto, que se muestra en el panel derecho de la figura 3.29. Los coeficientes de transmisión

$\{\tau_1, \dots, \tau_N\}$ de estas realizaciones se muestran en la figura 3.29 en orden de transmisión decreciente. Hay mayor número de transmisiones con valores intermedios cuanto mayor es la conductancia del contacto. El número de canales necesario para un buen ajuste aumenta hasta tener 30 con valores de transmisión apreciables utilizando este método.

En la figura 3.30 se muestra $\{\tau_n\}$ para todas las realizaciones consideradas en este experimento. Como se observa en esta figura para contactos con menor conductancia, el conjunto $\{\tau_n\}$ depende fuertemente de la realización individual del contacto, y a medida que el contacto tiene una conductancia mayor, los valores de $\{\tau_n\}$ presentan menos dispersión. Se han hallado los coeficientes de transmisión $\{\tau_n\}$ en 20 contactos con transmisión total $T = 10$ y $T = 15$.

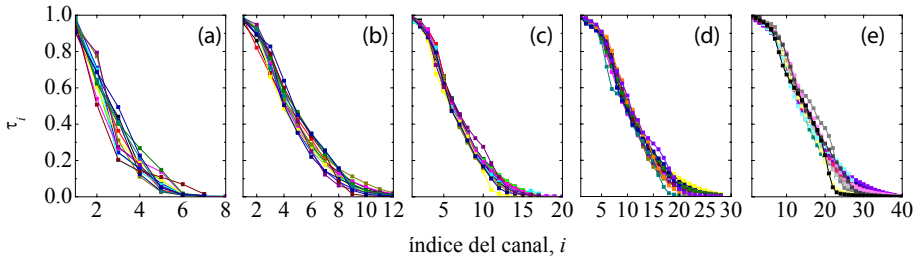


Figura 3.30: Los paneles muestran $\{\tau_n\}$ para cada una de las realizaciones que hemos considerado en el experimento. Corresponden de izquierda a derecha a contactos con conductancia $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10$ y $15 G_0$. Nótese el cambio de escala en el eje de abscisas.

Distribución de transmisiones

Para analizar la evolución del conjunto $\{\tau_n\}$ utilizamos la distribución de coeficientes de transmisión $P(T)$. La probabilidad de encontrar un canal con un valor de la transmisión entre T y $T + dT$ viene dada por una distribución de probabilidad $P(T) \equiv \langle \sum_n \delta(T - \tau_n) \rangle$. El promedio $\langle \dots \rangle$ se lleva a cabo sobre todas las realizaciones posibles. En nuestro caso, hemos obtenido una estimación de la función $P(T)$ construyendo un histograma con transmisiones $\{\tau_n\}$ correspondientes a 20 realizaciones distintas de cada contacto, cuyos resultados se muestran en la figura 3.31.

Según aumenta la transmisión total de los contactos, la distribución $P(T)$ tiene un comportamiento bimodal, con un gran número de canales abiertos.

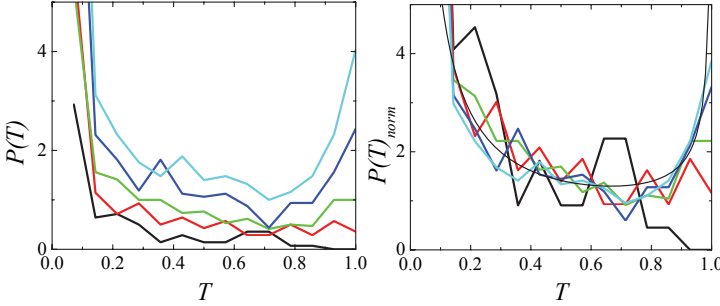


Figura 3.31: Estimaciones de las funciones $P(T)$, $P_{norm}(T)$ correspondientes a contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ en color negro, rojo, verde, azul y cian respectivamente. La línea de trazo más fino en el panel derecho corresponde a una distribución difusiva según (3.11).

La probabilidad de encontrar canales con valores de transmisión intermedia aumenta con la conductancia del contacto. Para comparar la forma de las distribuciones de probabilidad normalizamos la función $P(T)$ definiendo $P_{norm}(T) = (G_0 / \langle G_N \rangle) P(T)$. La forma de la distribución cuando aumentamos la conductancia recuerda la que corresponde a un conductor metálico en el régimen difusivo.

En el régimen difusivo, donde la longitud de la constricción considerada (L) es tal que $\ell < L < L_\phi$, la distribución de las transmisiones es independiente de la naturaleza química del metal así como de la disposición particular de los átomos que forman el conductor. En el caso de un conductor cuya dimensión transversal sea mucho menor que L , la distribución de coeficientes de transmisión es [97]

$$P_{diff}(T) = \frac{\langle G_N \rangle}{G_0} \frac{1}{2T\sqrt{1-T}} \quad T_0 < T < 1, \quad (3.11)$$

donde T_0 es una constante relacionada con el recorrido libre medio ℓ y la longitud de la muestra L [98]. La distribución de probabilidad de transmisión de conductor difusivo es bimodal, y siempre hay una probabilidad apreciable de encontrar canales con valores intermedios de transmisión.

Aunque existen pruebas indirectas de la distribución difusiva a través de medidas experimentales de ruido [99, 100], no existe ninguna medida de la distribución de $\{\tau_n\}$. En la figura 3.32 se muestra la distribución de probabilidad correspondiente a un conductor difusivo. La distribución de un conductor difusivo, dada por la fórmula (3.11), presenta una divergencia a

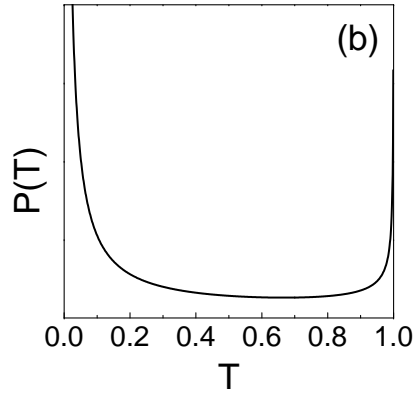


Figura 3.32: Distribución de probabilidad de canales de transmisión para un contacto metálico en el régimen difusivo según la ecuación (3.11).

$T = 0$, por lo que es conveniente representar la distribución de canales por medio de la integral $Q(T)$, introducida por Schep *et al.* [81].

$$Q(T) = \frac{G_0}{\langle G \rangle} \int_0^T dT' T' P(T'). \quad (3.12)$$

$Q(T)$ es una función que no presenta divergencias y es la contribución relativa a la conductancia de todos los canales con $\tau < T$.

La función toma valores entre 0 y 1, y, además tiene como valores fijos $Q(0) = 0$ y $Q(1) = 1$. Para un conductor perfectamente balístico $Q(T)$ solamente sería distinta de 0 para $T = 1$, mientras que para la distribución difusiva se tiene $Q_{\text{diff}}(T) = 1 - \sqrt{1 - T}$ como se muestra en la figura 3.33.

Se ha obtenido una estimación de la función $Q(T)$ tomando $\{\tau_n\}$ para 20 realizaciones de cada contacto. Para ello se ha construido un histograma con un tamaño de caja igual a 0,01. $Q(T)$ se obtiene sumando para cada valor de la función todos aquellos τ con valores menores que T . El resultado se normaliza dividiendo por $\sum_n \tau_n$. Como se puede ver en la figura 3.33 el tamaño del contacto no afecta dramáticamente a la distribución. Notemos además que está muy cerca del resultado correspondiente al caso de un conductor metálico en el régimen difusivo. Esta similitud es sorprendente, pues corresponde a un cuello con unos 20 átomos de sección.

Comparación con un modelo teórico.

A raíz de estos resultados, hemos colaborado con miembros del Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada de la UAM, que han llevado a cabo cálculos teóricos para determinar la distribución de las transmisiones en contactos de Pb. Estos cálculos permiten una comparación directa con los resultados experimentales que permiten dilucidar las diferentes

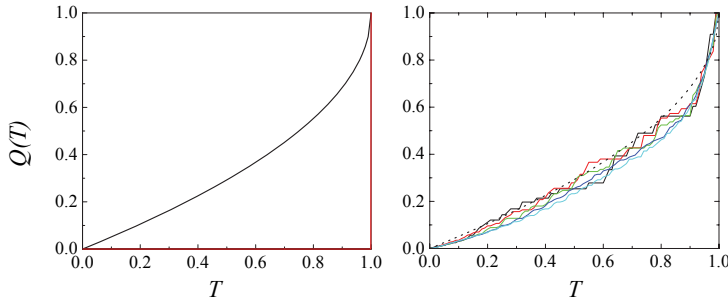
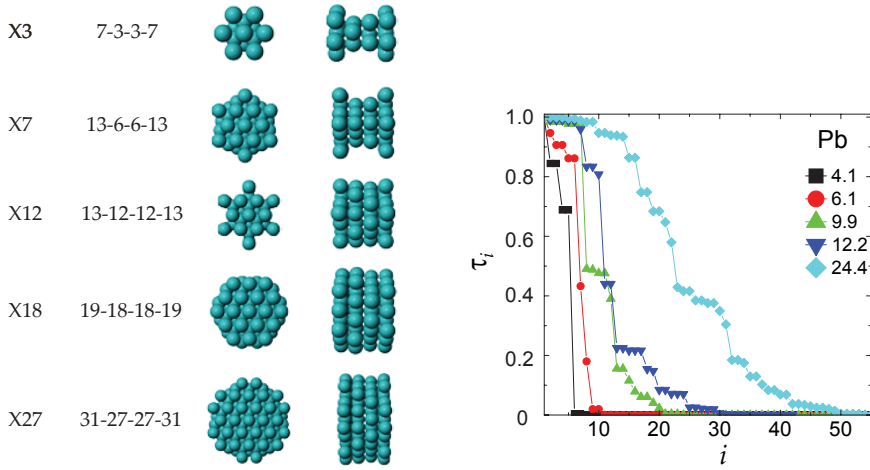


Figura 3.33: Panel izquierdo: la función $Q(T)$ para un conductor difusivo (negro) y para un contacto balístico (rojo). Panel derecho: estimación de la función $Q(T)$ en contactos con $\langle G_N \rangle = 2, 4, 6, 10, 15 G_0$ en color negro, rojo, verde, azul y cian respectivamente. La línea de trazo discontinuo corresponde a la distribución difusiva.

contribuciones a las transmisiones de los contactos. También se han llevado a cabo simulaciones en contactos de Au y Al que permiten discutir el efecto de la estructura de bandas en estos resultados. Como se ha demostrado en el caso del contacto de un átomo, la estructura de bandas juega un papel preponderante en los valores del conjunto de transmisiones $\{\tau_n\}$ [4, 94, 101]. Con objeto de analizar el caso de los contactos de tamaño intermedio, se ha utilizado un modelo *tight-binding* en el que se incluyen las principales características de la estructura de bandas del Pb, tal y como se describe detalladamente en la tesis de L. de la Vega [102]. En estos cálculos el cuello del contacto está representado por varias capas atómicas de diferente sección a lo largo de la dirección (111) de una red fcc, cuya disposición espacial se muestra en 3.34a. Esta región se conecta a los electrodos representados por cristales semi-infinitos.

De esta forma pueden calcular la matriz de transmisiones y sus autovalores $\{\tau_n\}$, que permiten discutir la evolución de $\{\tau_n\}$ debida a la naturaleza química de los átomos que forman el contacto, el tamaño de la sección más pequeña del contacto y los efectos de la disposición geométrica de los átomos en el mismo. Para analizar como varían los coeficientes de transmisión cuando aumenta el tamaño de la sección se ha calculado $\{\tau_n\}$ en contactos con las estructuras X3, X6, X13, X18 y X27 de la figura 3.34a. En estas estructuras varía el número de átomos que forman el contacto, aumentando el número de los que están en la sección mínima del mismo.

En el caso del Pb, figura 3.34b, se observa que cuando el contacto se hace mayor aumenta la transmisión total del mismo y el número de canales con



(a) Esquema de las disposiciones de los átomos empleadas en el cálculo, etiquetadas según el número de átomos en la parte más estrecha: 3, 6, 12, 18 y 27. En la siguiente columna se especifica el número de átomos en cada capa que forma el cuello del contacto. Por último se muestran las vistas frontal y lateral.

(b) Coeficientes de transmisión calculados para un contacto de Pb a temperatura 0 K, según las disposiciones de los átomos que se muestran en el panel contiguo, correspondientes a los colores negro, rojo, verde, azul y cian. Según aumenta el número de átomos en la sección más pequeña del contacto, aumenta la transmisión total, que aparece como leyenda, y el número de canales abiertos.

Figura 3.34: Disposiciones de los átomos en el cuello, utilizados en el modelo para calcular $\{\tau_n\}$ y resultado de estos cálculos en Pb.

transmisión apreciable, así como la transmisión total \mathcal{T} . Al igual que en el experimento, hay un número mayor de transmisiones con valores intermedios al aumentar la transmisión total. Esta tendencia está en consonancia con lo que es posible observar tanto en la figura 3.29 como en la figura 3.30.

Los efectos de la disposición específica de los átomos en el contacto se ilustran en la figura 3.35. Como se puede observar, un rasgo distintivo del cálculo es que en Pb aparecen canales parcialmente abiertos, esto es, con valores de la transmisión intermedios. Con objeto de remarcar las diferencias con un metal monovalente, han realizado cálculos de $\{\tau_n\}$ para la misma estructura en Au. Aunque la estructura detallada de estas curvas depende fuertemente de la disposición geométrica específica de los átomos en el contacto, el comportamiento del Pb contrasta claramente con el calculado para el Au, donde los canales parcialmente abiertos son raramente observados.

Estas diferencias pueden ser relacionadas directamente con la estructura de bandas particular de ambos metales. Estos coeficientes de transmisión, que

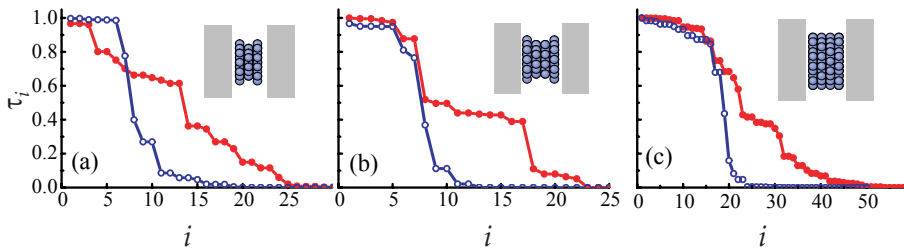


Figura 3.35: Conjunto de coeficientes de transmisión calculados para estructuras geométricas idealizadas formadas por Pb (●) y Au (○) en los que el número de átomos en las capas que forman el cuello es (a) 18-12-18, (b) 18-12-12-18 y (c) 31-27-27-31.

se han calculado también en Al, se muestran en la figura 3.36. Mientras que en el caso del Au los coeficientes de transmisión pueden ser asociados con una única banda de carácter *s*, en el Pb y Al los coeficientes de transmisión tienen su origen en las contribuciones de muchas bandas con carácter *sp*. Se puede observar que los canales en Au siempre tienden a estar completamente abiertos o cerrados, mientras que en Pb o en Al toman valores de transmisión intermedios.

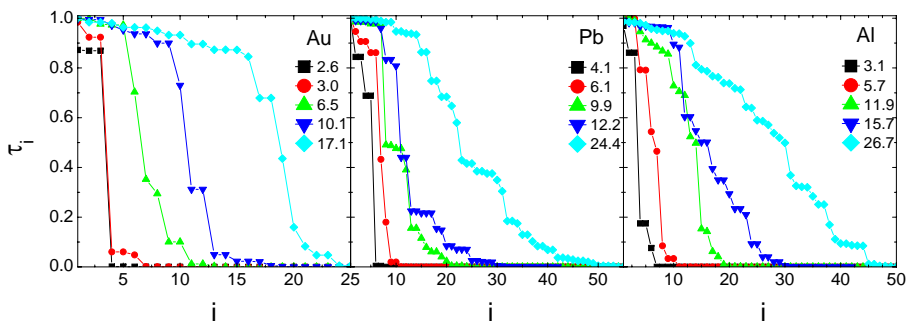
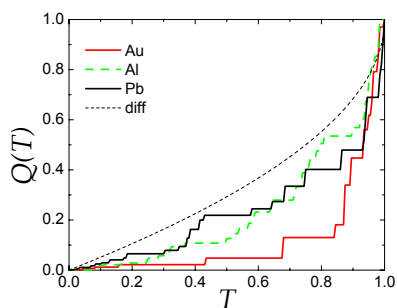


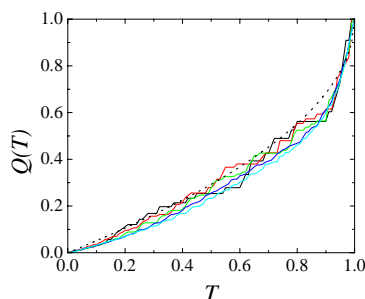
Figura 3.36: Conjunto de coeficientes transmisión calculado en contactos atómicos con una estructura X3, X6, X12, X18 y X27 en Au, Al y Pb. La transmisión total \mathcal{T} de cada contacto aparece en la leyenda.

Cuando la sección mínima del contacto aumenta, el número de canales parcialmente abiertos tienden a aumentar en Pb y Al, y no tanto en Au. Es posible representar una estimación de la función $Q(T)$ de los contactos con mayor número de átomos (X27), representado en la figura 3.37a. Se observa un comportamiento más próximo a la distribución que corresponde al caso difusivo en Pb o Al y más cercano al caso balístico en Au. Los escalones aparecen porque no hay un número de casos suficiente como para hacer estadística.

En comparación con los resultados experimentales que se muestran en la figura 3.37b, se puede concluir que, incluso en el caso de una estructura geométrica idealizada como las presentadas aquí, los contactos de Pb se desvían fuertemente del comportamiento balístico que se ha calculado para el Au, lo que se atribuye a la diferente estructura de bandas del Pb.



(a) Función $Q(T)$ calculada en contactos de 27 átomos de sección (X27) en Au ($T = 17,1$), Al ($T = 24,4$) y Pb ($T = 26,7$).



(b) Reproducción del panel derecho de la figura (3.12), que corresponde a la estimación de la función $Q(T)$ obtenida de las realizaciones de contactos de Pb con $T = 2, 4, 6, 10, 15$ en color negro, rojo, verde, azul y cian respectivamente.

Figura 3.37: Comparación entre las estimaciones de la función $Q(T)$ correspondientes a los cálculos en Au, Pb y Al y los obtenidos del experimento en contactos de Pb de distinta transmisión total. La línea de trazo discontinuo, que corresponde a la distribución difusiva, se incluye como comparación.

3.6.2 Desorden en los contactos

En un segundo paso, se ha analizado los efectos del orden cristalino en estos contactos, pues es posible controlar en cierta medida el grado de orden cristalino de los contactos fabricados con STM o MCBJ de forma experimental.

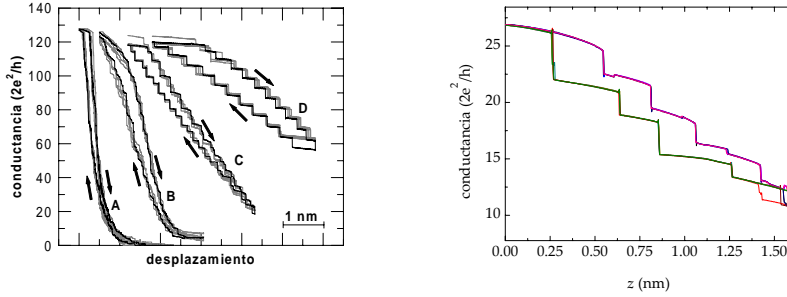
Untiedt *et al.* han estimado este grado utilizando la técnica de espectroscopía de contacto puntual [103]. Un grado de orden mayor indica menos dispersión de los electrones debida a defectos en el contacto, por lo que el ordenamiento de los átomos en el cuello es más parecido a un sólido cristalino. Para contactos de Pb, Au y Al se ha relacionado el grado de orden con la longitud entre dos deformaciones plásticas en el cuello. Estas deformaciones están asociadas a cambios abruptos en la conductancia [6]. En consecuencia, puede relacionarse la forma de la curva I Z con lo cerca que están las posiciones de los átomos en el cuello a aquellas que ocuparían en una estructura cristalina. Así, cuando la curva I Z presenta escalones más largos y mejor definidos, los contactos se corresponden a situaciones con mayor grado de orden cristalino [103]. Cuando ésto ocurre es característico que la curva I Z pueda repetirse durante varios ciclos de tracción y compresión, como se muestra en la figura 3.38a.

Una forma de obtener estas estructuras es someter a los cuellos a un procedimiento que involucra repetidos estiramientos e indentaciones, hasta obtener estos ciclos reproducibles. Este procedimiento es similar a un recocido mecánico, pues los cuellos están sometidos a presiones del orden de 1 GPa durante los procesos de indentación y estiramiento.

Por tanto, para estudiar contactos más ordenados, hemos sometido a los contactos a un ciclado hasta obtener ciclos reproducibles con escalones de conductancia largos, como se muestra en 3.38b. Una vez formados contactos con un menor grado de desorden cristalino, se ha registrado la curva I V para realizaciones con valores de la transmisión total T de 2, 4, 6, 10 y 15, de las que hemos extraído los coeficientes de transmisión $\{\tau_n\}$.

Siguiendo este criterio, es posible dividir las realizaciones experimentales de contactos en dos series: ordenados y desordenados. En la figura 3.39 se muestran los canales de una serie de contactos ordenados y desordenados con T de 10 y 15. Comparando los resultados de los dos conjuntos de contactos se observan diferencias en las distribuciones individuales de canales.

Existe una gran dispersión en las curvas de contactos ordenados, mayor que en las de los desordenados, véase la figura 3.39. En principio, una serie de contactos con la misma disposición de los átomos y poco desorden estructural daría lugar a distribuciones de canales muy parecidas. Las diferencias que se encuentran entre las distintas realizaciones de contactos ordenados indican que existen variaciones entre las diversas disposiciones de



(a) Ciclos de tracción y compresión asociados a cuellos de Au, aumentando el grado de orden cristalino en el cuello desde A hasta D, tomados de la referencia [103] (b) Cinco ciclos de tracción y compresión en un cuello de Pb, utilizando una MCBJ a 1,7 K. El voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV.

Figura 3.38: Conductancia de contactos de Au y Pb en función de la distancia entre los electrodos z con distinto grado de orden cristalino.

los átomos: el desorden atómico contribuye a hacer las distribuciones más suaves, minimizando el efecto de la geometría particular con la que están colocados los átomos en los valores de transmisión de los canales.

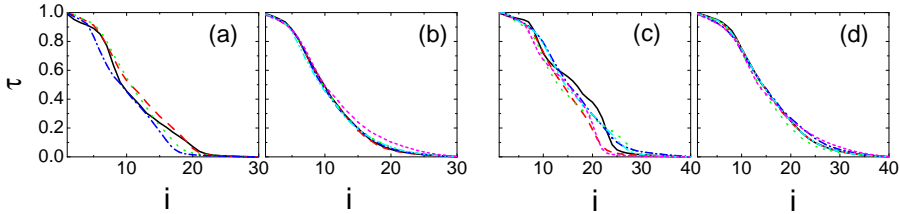


Figura 3.39: Conjunto $\{\tau_n\}$ correspondiente a realizaciones de contactos con $G = 10$ G_0 ordenados (a) y desordenados (b), y $G = 15$ G_0 ordenados (c) y desordenados (d).

Sin embargo, estas diferencias se atenúan hasta prácticamente desaparecer, ya que al promediar sobre el conjunto de resultados para obtener la función $P(T)$ o $Q(T)$ se tiende a suprimir los rasgos de las realizaciones individuales y a destacar las características intrínsecas del plomo. En consecuencia, las

funciones de distribución de contactos ordenados y desordenados, que se muestran en la figura 3.40, son bastante similares a pesar de las diferencias de las realizaciones individuales observables en la figura 3.39.

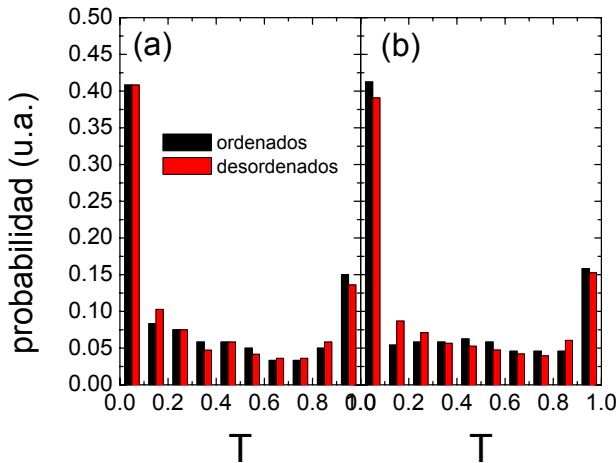


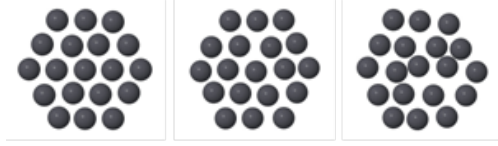
Figura 3.40: Estimación de $P(T)$ para realizaciones ordenadas (negro) y desordenadas (rojo) de los contactos con $T = 10$, panel (a) y $T = 15$, panel (b).

Comparación con un modelo teórico.

Para analizar el efecto del desorden se han realizado cálculos simulando distintos grados de desorden en contactos de Au, Pb y Al. En este caso se puede justificar, como veremos después, que la mayor parte del desorden está localizado en la región del cuello. Para ello se varían las posiciones de los átomos que forman el cuello. El grado de desorden se caracteriza por la desviación cuadrática media σ de la longitud de enlace respecto a la estructura ideal. Se han considerado tres grados de desorden $\sigma = 0,05$, $0,1$ y $0,2$. Estos grados corresponden a variaciones máximas de la distancia interatómica del 5, 10 y 20 %, respectivamente, propuestas en la sección anterior (figura 3.34a). Una de estas estructuras se muestra en la figure 3.41.

Es común a los resultados de estos cálculos el hecho de que, al aumentar el grado de desorden de la estructura baja la transmisión total. También aumenta

Figura 3.41: Configuraciones atómicas en una capa de 19 átomos correspondientes a $\sigma = 0,05$ (izda.), $\sigma = 0,1$ (centro) y $\sigma = 0,2$.



el número de canales con transmisiones intermedias en cada metal [102]. En la figura 3.42 se muestran los resultados de los cálculos para los tres grados de desorden en Pb. A pesar de que es conveniente calcular el promedio de τ_n para comparar los resultados con distinto desorden, es ilustrativo observar algunos casos concretos para analizar las particularidades que se pierden como consecuencia de representar el promedio.

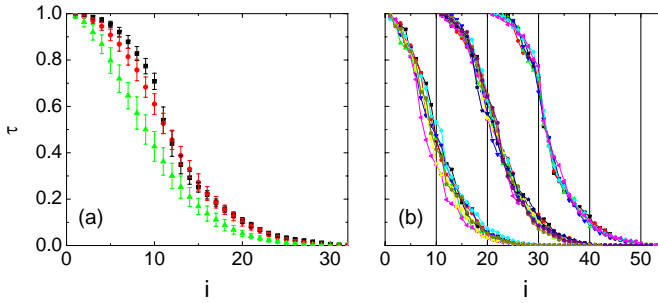


Figura 3.42: Panel (a): conjunto promediado de transmisiones para contatos de Pb de 18 átomos de sección. Las barras de error corresponden a la desviación estándar de la transmisión. El grado de desorden σ es respectivamente 0.05 (negro), 0.1 (rojo) y 0.2 (verde). Panel (b) Canales de transmisión para cada una de las simulaciones teóricas que intervienen en el promedio. Las curvas han sido trasladadas horizontalmente y corresponden a valores de σ 0,2 (izda.), 0,1 (centro) y 0,05 (dcha.).

Es posible incluir en estos cálculos cierto grado de desorden en los electrodos, empleando un modelo fenomenológico propuesto por Ludoph *et al.* [104, 93]. En este modelo los electrodos son conductores difusivos caracterizados por una probabilidad de que el electrón vuelva a la región del contacto después de pasar un tiempo dado en electrodo, que depende del recorrido libre medio ℓ , la longitud de onda de Fermi del electrón y un ángulo de apertura γ .

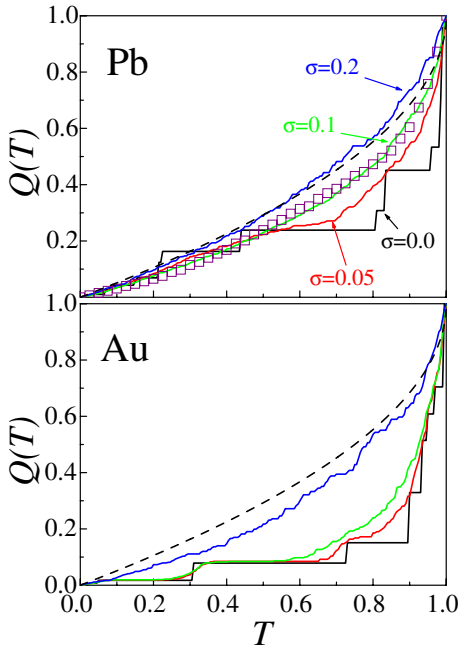


Figura 3.43: Comparación entre la estimación de $Q(T)$ hallada en el experimento para transmisiones totales en el rango de 10 a 15 (\square) y el cálculo de $Q(T)$ para Pb y Au aumentando el grado de desorden σ : 0 (en negro), 0,05 (en rojo), 0,1 (en verde) y 0,2 (en azul). La línea discontinua es la correspondiente la distribución en el caso difusivo.

Suponiendo que típicamente $\gamma \sim 45^\circ$ y que el recorrido libre medio del plomo es del orden de 3 a 10 nm, obtienen una probabilidad total de retorno al contacto de 0,005–0,02, lo que da lugar a una corrección muy pequeña de la función de distribución. Por tanto, estos resultados no se ven afectados por la inclusión de un cierto grado de desorden en los electrodos.

Una comparación entre los resultados del experimento y los cálculos teóricos se muestra en la figura 3.43. La estimación de $Q(T)$, que se obtenido del experimento utilizando todos los coeficientes de transmisión para contactos con transmisión total entre 10 y 15, se muestra mediante símbolos \square . La inclusión de un grado de desorden creciente en los cálculos teóricos se muestra mediante líneas sólidas para Au y Pb. Como se observa en Pb, la distribución tiende rápidamente hacia al caso difusivo cuando se aumenta el desorden. Hay un buen acuerdo de los cálculos teóricos con los resultados experimentales cuando se considera un grado de desorden $\sigma = 0,1$, que estiman correspondiente aproximadamente a un recorrido libre medio $\ell \sim 10$ nm. Este relativamente bajo grado de desorden es consistente con lo que se conoce tanto de las simulaciones de dinámica molecular como de las imágenes hechas con microscopía de transmisión electrónica en nanocontactos metálicos [10].

3.7 CONCLUSIONES

Gracias a la unión de rotura controlada mecánicamente (MCBJ), hemos fabricado contactos de Pb en el estado superconductor y obtenido el conjunto de coeficientes de transmisión según aumenta su transmisión total.

Se ha desarrollado un programa de cálculo para analizar las curvas *IV* y obtener el conjunto de coeficientes de transmisión de los canales de conducción en contactos entre electrodos en el estado superconductor. Este programa es capaz de analizar eficientemente la curva *IV* de contactos con muchos canales.

Se ha observado como este conjunto de coeficientes de transmisión evoluciona al aumentar la transmisión total del contacto, de forma que la distribución normalizada de los coeficientes de transmisión tiene una forma similar. Además, esta distribución es sorprendentemente parecida a la de un conductor metálico en el régimen difusivo.

A raíz de estos resultados experimentales se ha establecido una colaboración con un grupo de teoría [105] para realizar cálculos teóricos con un modelo *tight binding* para contactos formados por Au, Al y Pb. De la comparación entre los resultados experimentales y el modelo teórico, se concluye que la evolución de los coeficientes de transmisión en Pb al aumentar la transmisión total está relacionada con la estructura de bandas del mismo.

En el caso del Pb y Al el comportamiento de $\{\tau_n\}$ al aumentar la transmisión total es similar, y tiende hacia una distribución parecida al caso difusivo. En el caso del Au esta tendencia es radicalmente distinta y es más parecida al caso balístico. Se atribuye este hecho a que el Pb y el Al, de carácter *sp*, poseen gran cantidad de canales de transmisión parcial contribuyendo a la transmisión incluso en ausencia de desorden. El Au, por el contrario, con una conductancia que depende de una banda *s* semillena, tiene menos canales abiertos y la mayoría con transmisiones cercanas a 0 ó a 1.

Se ha variado el grado de orden en el contacto obteniendo un comportamiento ligeramente distinto en $\{\tau_n\}$, lo cuales son muy dependientes de la realización experimental. No obstante, debido a la propia naturaleza de nuestro análisis que está basado en un estudio estadístico sobre una población de muchos casos, las peculiaridades originadas por las disposiciones geométricas particulares se atenúan y quedan destacados los rasgos comunes, atribuibles a la naturaleza química del metal.

Sin embargo, esto ofrece una pista sobre el papel del orden cristalino, que permite que los cálculos sean capaces de reproducir con buen acuerdo los resultados experimentales. Además, como resultado de una comparación con un modelo fenomenológico, es posible concluir que el grado de desorden que más influencia a $\{\tau_n\}$ está localizado en la zona de la constricción, teniendo

menos influencia el electrodo. Estas conclusiones podrían ser corroboradas con una comparación de una medida de ruido de disparo en contactos de Au, Pb ó Al, así como una repetición de este análisis en contactos en el estado superconductor en Al.

PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCONTACTOS METÁLICOS

INTRODUCCIÓN

LAS propiedades mecánicas de cuerpos sólidos compuestos por un número reducido de átomos difieren cualitativamente de aquéllas que presentan los sólidos macroscópicos [10]. En particular, el nanocontacto o puente nanoscópico que puede establecerse entre dos electrodos macroscópicos posee peculiares características mecánicas [106, 6, 55, 107].

A la escala más pequeña, en estructuras de tamaño tan reducido como una cadena compuesta por sólo unos pocos átomos de oro [12, 11], la relación entre su superficie y su volumen es máxima, por lo que es de esperar que los efectos asociados a fuerzas de tensión superficial sean especialmente relevantes, como ocurre en un líquido, a pesar de tratarse de estructuras sólidas [108, 109]. Estos efectos no se comprenden aún de forma completamente cuantitativa, aún cuando su importancia tecnológica para la fabricación de dispositivos a escala atómica resulta crucial.

Existen evidencias, en cierto sentido indirectas, del efecto de las fuerzas de superficie tanto sobre la forma geométrica de nanoclusters como sobre su impacto en la temperatura de fusión [110, 111]. Sin embargo no se han realizado hasta el momento estudios tan directos como la determinación de la contribución de las fuerzas de superficie a la deformación mecánica de nanopuentes a través de la medida de la fuerza aplicada durante su fabricación y rotura.

En este capítulo se estudia, mediante la medida simultánea de la conductancia eléctrica y la fuerza aplicada, los efectos de la energía asociada a la superficie de nanopuentes metálicos y cadenas atómicas de oro.

Estos experimentos presentan dificultades técnicas: requieren condiciones de ausencia de contaminación así como estabilidad mecánica que sólo pueden alcanzarse en un entorno controlado. En este sentido, las bajas temperaturas proporcionan un entorno único, que junto con la instrumentación de microscopía de sonda próxima hacen accesible el estudio de las propiedades mecánicas en nanocontactos y cadenas atómicas.

Deformaciones elásticas y plásticas en sólidos

Las deformaciones que sufre un sólido macroscópico se pueden estudiar dentro de la mecánica de los medios continuos, en la que se considera que las propiedades del sólido como la densidad o las constantes elásticas son continuas, representando promedios de las propiedades microscópicas.

Cuando un sólido está sujeto a una presión externa, sufre una deformación que se clasifica como elástica o plástica dependiendo de si el sólido recupera o no su forma original una vez retirada la tensión. Se dice que la deformación es elástica si el sólido recupera su forma original. Por el contrario, si ésta es permanente se dice que es plástica.

Las presiones en un sólido isótropo y homogéneo producen en el régimen elástico y lineal una deformación del objeto que pueden ser descrita por la ley de Hooke generalizada. Las deformaciones más sencillas que pueden producirse en un sólido son las deformaciones uniaxiales, de cizalla e hidrostáticas.

Las deformaciones *uniaxiales* son producidas por tensiones aplicadas en una dirección perpendicular a la superficie del sólido, véase figura 4.44. Una tensión normal a la superficie del objeto (σ_1), produce una deformación longitudinal en la misma dirección que hace que la longitud original del objeto pase de l_1 a $l_1 + \Delta l_1$. El signo de la deformación es positivo si la fuerza es de tracción y negativo si se produce una compresión del sólido. Para deformaciones suficientemente pequeñas se puede considerar que la deformación es proporcional a la tensión aplicada:

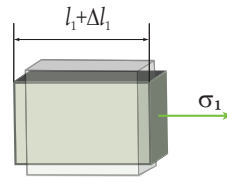


Figura 4.44: Deformación uniaxial.

$$\Delta l_1 = l_1 E^{-1} \sigma_1, \quad (4.1)$$

donde la constante de proporcionalidad depende del módulo de Young (E) del material del que está hecho el sólido, que en una muestra policristalina de Au es $E_{\text{Au}} = 80$ GPa. Esta deformación puede representarse en términos de la deformación unitaria, que se define como $\varepsilon_i = \Delta l_i / l_i$ en cada una de las tres direcciones espaciales: $i = 1, 2, 3$.

Si se conserva el volumen, una deformación en la dirección de la tensión ($i = 1$) debe estar acompañada por otra de signo contrario en las direcciones perpendiculares a la de la tensión ($j = 2, 3$), que se considera de igual magnitud.

$$\varepsilon_j = (1 + \varepsilon_1)^{-1/2} - 1 \approx -\frac{1}{2} \varepsilon_1 = -\frac{1}{2} E^{-1} \sigma_1 \quad (4.2)$$

Sin embargo, esta relación no se cumple de manera general en los materiales y es necesario corregirla de forma fenomenológica, para lo que se introduce el coeficiente de Poisson ν , de forma que la relación (4.2) quede como:

$$\varepsilon_j = -\nu E^{-1} \sigma_1, \quad (4.3)$$

donde ν varía dentro del rango $0 - 0,5$, siendo por ejemplo su valor en Au $\nu_{\text{Au}} = 0,44$ y en Pt $\nu_{\text{Pt}} = 0,38$.

Las deformaciones de *cizalla* se producen cuando las tensiones se aplican a un sólido en una dirección paralela a su superficie, como se muestra en la figura 4.45. En este caso, la tensión (τ) se aplica en una cara del sólido, provocando la deformación del elemento cuadrado en un romboide. Suponiendo otra vez una deformación elástica y lineal en un material homogéneo e isótropo, el ángulo θ es proporcional a la tensión aplicada (τ) y es posible aproximar $\theta \approx \tan \theta$ si $\theta \ll 1$:

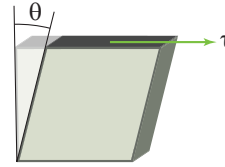


Figura 4.45: Deformación de cizalla.

$$\theta = G_{\text{ciz}}^{-1} \tau \quad (4.4)$$

Las deformaciones *hidrostáticas* ocurren cuando se aplican tensiones en dirección perpendicular a la superficie del objeto, todas ellas con la misma intensidad σ y sentidos opuestos en caras opuestas. Las deformaciones hidrostáticas producen un cambio en el volumen de la celda ΔV . Este incremento es para pequeñas deformaciones elásticas $(l_x + \Delta l_x)(l_y + \Delta l_y)(l_z + \Delta l_z) \simeq V_0(1 + \Delta V)$. Para hallar una relación entre un cambio de volumen en límite $\Delta V \rightarrow 0$ y la presión aplicada (σ), se utiliza la definición de módulo de volumen (K) como $K = -V (d\sigma/dV)$. Integrando esta ecuación con la condición inicial $V = 0, \sigma = 0$, cuando $V = V + \Delta V, \sigma = P$ se tiene que para deformaciones pequeñas $P \simeq -K \frac{\Delta V}{V}$.

En general, la ley de Hooke generalizada relaciona el tensor de tensiones en un sólido homogéneo e isótropo, sometido a una deformación elástica en el régimen lineal, y la deformación unitaria [112, 113]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} \left(\sum_k \sigma_{kk} \right) \delta_{ij}. \quad (4.5)$$

donde $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial l_i}{\partial x_j} + \frac{\partial l_j}{\partial x_i} \right)$, σ_{ij} es la componente que corresponde a una tensión que se aplica en las cara i de un cubo de volumen $l_x \times l_y \times l_z$ en la dirección j , y δ_{ij} es la función delta de Kronecker. Utilizando esta relación (4.5) se

puede encontrar una relación entre el módulo de cizalla, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson $G_{\text{ciz}}^{-1} = 2E^{-1}(1 + \nu)$ o el módulo de volumen $K = E / (3(1 - 2\nu))$.

Cuando se supera un cierto valor de la tensión que se aplica sobre un sólido macroscópico, el resultado es que el sólido sufre una deformación plástica. En la escala atómica las deformaciones plásticas son equivalentes a un cambio permanente en las posiciones de los átomos: cuando se retira la fuerza que provoca la deformación, los átomos no recuperan su posición original. Por tanto, someter a un cuerpo a una deformación plástica implica tanto la rotura de enlaces como la formación de enlaces nuevos entre átomos vecinos. El modelo más simple lo proporciona un cristal perfecto, sin defectos, en el que se considera el desplazamiento de dos planos. Utilizando este modelo, Frenkel calculó la tensión necesaria para producir un deslizamiento de cizalla entre planos paralelos [114] cuando se aplica una tensión que en el caso del Au se corresponde con un valor de $\tau_{\text{max}} \approx G_{\text{ciz}}/9$. En un sólido macroscópico se observan valores mucho menores que se atribuyen a la presencia y movimiento de dislocaciones en el cristal. Las dislocaciones pueden moverse en especímenes macroscópicos a energías mucho menores que las que implica una deformación plástica, en la cual se rompen los enlaces entre los átomos. Por tanto, se espera que el movimiento de las dislocaciones se produzca a valores menores de la tensión, como se observa en filamentos con un alto grado de orden cristalino (*whiskers*) que dan como resultado unos valores mayores de la tensión de cizalla.

4.1 NANOCONTACTOS Y CADENAS ATÓMICAS

Los contactos de dimensiones nanométricas (o nanocontactos) entre dos metales están formados por estructuras donde el número de átomos en la sección más estrecha varía desde decenas de átomos hasta un único átomo. Cuando se estudian las propiedades mecánicas de los nanocontactos, se observa una variedad de comportamientos que dependen de la disposición detallada de los átomos, llegando a ser relevantes efectos cuánticos [10]. Por ejemplo, cuando se considera el caso del contacto más pequeño posible, correspondiente a un átomo, se observa una relación entre las propiedades mecánicas y las propiedades del transporte electrónico [115]. Aunque algunas de sus propiedades mecánicas fueron descritas teóricamente a través de cálculos de dinámica molecular de Landman *et al.* [116], permitiendo una comparación de los resultados experimentales, no existe un acuerdo cuantitativo completo entre los resultados obtenidos experimentalmente y los diferentes resultados de cálculos teóricos.

Aunque es posible fabricar nanocontactos metálicos utilizando una gran variedad de técnicas experimentales de una forma controlada [10], a bajas temperaturas los métodos generalmente utilizados son las uniones de rotura controlada mecánicamente [117] y el STM [118, 119, 120]. Estas técnicas permiten registrar la corriente que circula a través de los electrodos metálicos entre los que se forma el contacto.

4.1.1 *Fabricación de los nanocontactos metálicos*

El STM se utiliza comúnmente para estudiar las propiedades locales de dos materiales conductores, entre los que se establece un voltaje de polarización entre la punta y la muestra, y se mantiene constante la corriente que fluye a través de la región de vacío, pudiéndose así registrar la disposición de los átomos en el espacio real. Aunque se han formado nanocontactos en condiciones de UHV [121, 122, 123], cuando se forma un nanocontacto metálico a bajas temperaturas (4,2 K) se minimiza la posible contaminación debida a la presencia de adsorbatos de gases en la superficie metálica del nanocontacto. También se ralentizan otros procesos térmicamente activados como la difusión térmica, con lo que el nanocontacto puede ser muy estable y someterse a estudio durante horas.

Para formar estos nanocontactos metálicos utilizando un STM sólo es necesario un movimiento que acerque la punta a la superficie. Ya poco tiempo después de su invención, el STM fue utilizado para modificar las superficies, tocándolas suavemente y formando una protusión de unos pocos átomos por Gimzewski y Möller [118]. Por ejemplo, en la figura 4.46 se ilustra este proceso. Una punta de Au se acerca a una superficie de Au desde el régimen de túnel (A). Cuando se toca a la superficie (B) se observa un cambio en la conductancia del contacto del orden de un cuanto de conductancia¹, $2e^2/h$, abandonando el régimen de túnel, como se muestra en la figura 4.47. Es posible estimar el radio de la constricción utilizando la fórmula de Sharvin [69] para un contacto circular de radio a ,

$$G = G_0 (k_F a / 2)^2. \quad (4.6)$$

En los metales, $k_F \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ [124], con lo que la conductancia de $1G_0$ se corresponde con un radio de 0,12 nm, lo que sugiere que tras el salto al régimen de contacto se ha formado un contacto monoatómico entre la punta y la superficie. Si continuamos el movimiento en el mismo sentido (C), se forma un contacto de sección cada vez mayor, lo que da lugar a una dependencia escalonada característica de la curva de conductancia ($G(z)$).

¹ $1 G_0 = 2e^2/h = 7,748 \times 10^{-5} \text{ S}$

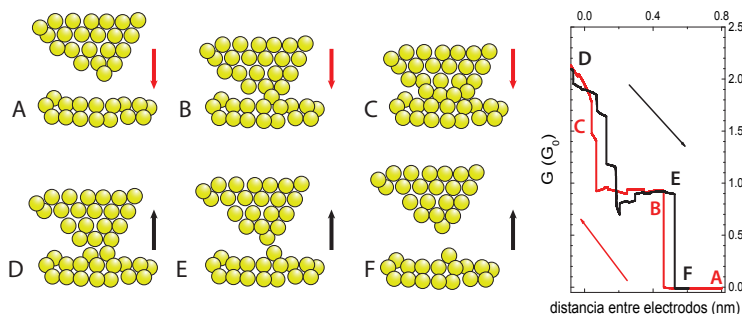


Figura 4.46: Esquema de un ciclo de indentación en el que se forma y se rompe un contacto de unos pocos átomos de sección. La punta del STM, inicialmente en el régimen de túnel (A), se acerca a una muestra hasta que se produce un contacto de un átomo (B), que en el caso del Au tiene una conductancia de $1 G_0$. Si se sigue moviendo la punta en el mismo sentido (C), la sección mínima del contacto aumenta, involucrando un número mayor de átomos. Si ahora se invierte el sentido del movimiento de la punta (D), elongando el contacto, la estructura se deforma y se reduce el número de átomos que forman la parte más estrecha. Antes de separar los dos electrodos totalmente, se produce un contacto en el que sólo hay un átomo entre los dos electrodos (E). Cuando se rompe este último contacto, se vuelve al régimen de túnel (F). En el panel derecho se muestra una curva de conductancia correspondiente a la formación (línea roja) y ruptura de un contacto monoatómico en Au a 4,2 K.

Un cambio en el sentido del movimiento de la punta respecto a la muestra tiene como consecuencia la rotura de estos contactos (D). El cuello que conecta los dos electrodos se vuelve más estrecho según retraemos la punta, y la señal de conductancia tiene intervalos relativamente constantes, llamados comúnmente escalones² separados por saltos abruptos. En caso del Au el último de estos escalones (E) tiene una conductancia bien definida, $G \leq 1 G_0$, que se corresponde con la conductancia calculada para el contacto de un átomo. Una posterior elongación tiene como consecuencia la ruptura del contacto monoatómico, volviendo al régimen de túnel (F). En otros metales como Al, Pt o Pb, la conductancia durante estos ciclos tiene un aspecto algo diferente, que depende de la estructura electrónica del metal [4, 94]. En la señal de la conductancia se sigue observando un comportamiento escalonado, (Fig. 4.47) aunque las pendientes de estos escalones dependen de la naturaleza química del metal [94].

Las propiedades mecánicas son estudiadas de forma local con la ayuda métodos estáticos y dinámicos de la microscopía de fuerzas atómicas. Los métodos estáticos incluyen el estudio de la dependencia de la fuerza frente a la distancia entre punta y muestra, mientras que las técnicas dinámicas muestran, por ejemplo, el cambio de la frecuencia de resonancia frente a la distancia.

Es posible investigar las propiedades mecánicas utilizando técnicas que miden propiedades dinámicas del sensor de fuerzas, como por ejemplo siguiendo la frecuencia de resonancia del sensor de fuerzas tal y como realizaron Dürig, Züger y Pohl [125]. En este caso, el sensor de fuerzas era una lámina de Ir de dimensiones $7,5 \times 0,9 \times 0,05 \text{ mm}^3$ y constante elástica con un valor de 36 N/m . Otra posibilidad la constituyen los sensores de fuerzas basados en el efecto piezoeléctrico, como los diapasones de cuarzo [126, 127]. Estos sensores son muy rígidos, con constantes elásticas del orden de 1 kN/m , y pueden excitarse tanto de forma eléctrica como mecánica [126, 127, 7, 42, 128], permitiendo registrar la constante elástica de los nanocontactos a bajas temperaturas [7, 57].

Otra posibilidad consistiría en utilizar sensores de fuerza convencionales (a veces llamados micropalan-

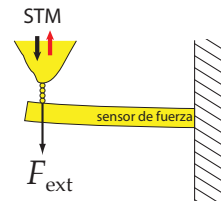


Figura 4.48: Uno de los electrodos es la punta de un STM, y el otro electrodo está montado sobre un sensor de fuerzas. Este sensor que es similar a un fleje, sufre una deformación elástica ante una fuerza externa (F_{ext}).

² En la literatura, estos escalones son comúnmente llamados *plateaux*.

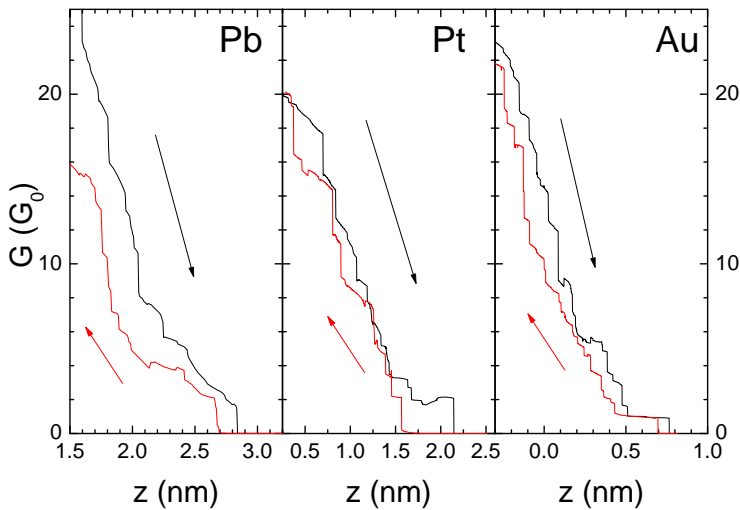
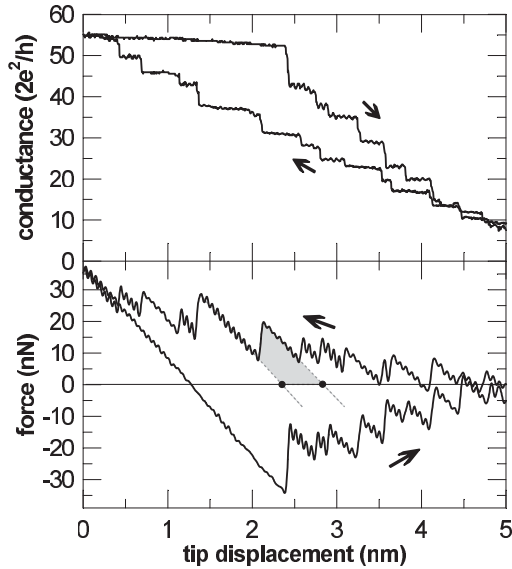


Figura 4.47: Conductancia durante ruptura (línea negra) y formación de un nanocontacto en Pb, Pt (centro) y Au (derecha) a 4.2 K (Au y Pt) y 1.7 K (Pb). En todos los casos, el voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV. En el eje de ordenadas se muestra la conductancia en unidades de $G_0 = 2e^2/h$. En el eje de abscisas se muestra la deformación del elemento piezoeléctrico z . La distancia entre punta y muestra aumenta para valores de z positivos.

cas) que tienen constantes elásticas del orden de 1 N/m. Sin embargo, aunque presenten una mayor sensibilidad, no son adecuados para fabricar y manipular nanocontactos, ya que los nanocontactos poseen unas constantes mayores de 10 N/m [7, 54, 55]. Por tanto, se ha utilizado una versión modificada que nos permite obtener contactos de entre metales (Au y Pt) con sensores cuya constante elástica es mayor de 100 N/m. En estos experimentos se han utilizado como sensores hilos de Au de diámetro 0,125 mm y de longitud 1,8 – 2,2 mm, con constantes elásticas en el rango 100 – 200 N/m. La flexión de este hilo, que es debida a la fuerza ejercida por el nanocontacto, es como la de un fleje sobre el que se aplica una fuerza puntual. Como se muestra en la figura 4.48, este fleje se deforma hasta que sobre el contacto se ejerce una fuerza externa (F_{ext}) de igual magnitud y sentido opuesto a la que se deforma el nanocontacto. En el caso de la rotura de un contacto monoatómico de Au, esta fuerza es $1,5 \pm 0,3$ nN [6]. Por tanto, para medir la deformación del sensor, hace falta un detector capaz de resolver cambios en la deformación del hilo del orden de 1 pm. Se

Figura 4.49: Medida simultánea de la la fuerza (panel superior) y conductancia durante un ciclo de elongación (negro) y contracción al que se somete un nanocontacto de Au a 4,2 K, tomada de la referencia [6].



utiliza como detector otro STM, que se sitúa en el la cara opuesta del hilo de Au tal y como se detalla en el capítulo 2.

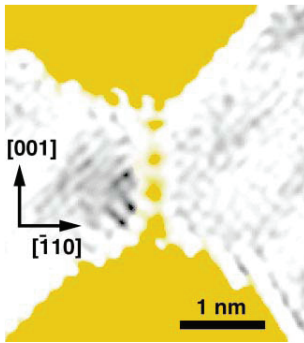
Es posible extraer el valor máximo de la presión que soportan los contactos atómicos de una medida combinada de fuerza y conductancia antes de una relajación, de una curva como la que se muestra en la figura 4.49. El área de la sección mínima del contacto puede ser estimada utilizando la fórmula de Sharvin, fórmula (4.6). La presión aparente en los nanocontactos de Au va de 3 a 6 GPa durante un ciclo de tracción y compresión. Este valor es mucho mayor del que puede soportar una muestra macroscópica, cercano al valor teórico de la máxima tensión de cizalla.

En los nanocontactos también es de esperar unos valores mayores, ya que por ser regiones de tamaño nanométrico, no son favorables a presentar dislocaciones [116]. Estas suposiciones están de acuerdo con lo observado en las imágenes de los contactos atómicos obtenidas *HR-TEM*³ que no muestran dislocaciones en sus imágenes [129, 130]. En los especímenes macroscópicos una deformación plástica está relacionada con el movimiento de las dislocaciones. El movimiento de estas dislocaciones necesita de energías mucho menores, por lo que se espera que el movimiento de las dislocaciones se produzca a valores menores de tensión. Así, las presiones aparentes máximas observadas en nanocontactos de Au están en el rango 3 – 6 GPa [131, 106, 107], valores cercanos a los resultados de cálculos teóricos.

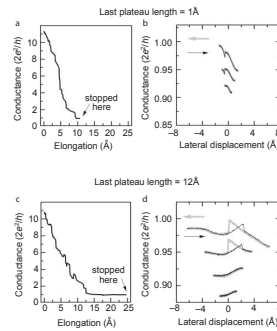
³ High Resolution Transmission Electron Microscopy

4.1.2 Cadenas atómicas

Las primeras evidencias de la formación de cadenas de oro suspendidas entre dos electrodos metálicos fueron descubiertas de forma independiente por dos grupos. Yanson *et al.* [11] empleando un STM y una MCBJ a 4,2 K, estudiaron la conductancia y el estiramiento cuando se forma o se rompe un nanocontacto, encontrando cadenas formadas por hasta 7 átomos. Ohnishi *et al.* [12] mostraron imágenes adquiridas con HR-TEM como las que se muestran en la figura 4.50. Para fabricar estas cadenas utilizaron dos técnicas distintas: por un lado utilizaron un STM que permite formar y romper un nanocontacto entre dos electrodos de Au y por otro, hicieron dos agujeros adyacentes en una lámina delgada de oro. Ambas técnicas permitieron observar cadenas en condiciones de ultra-alto vacío, a temperatura ambiente.



(a) Imagen tomada utilizando HR-TEM por Ohnishi *et al.* [12], que muestra una imagen de una cadena monoatómica de Au que une dos electrodos de Au. Los electrodos están situados en la parte superior e inferior de la imagen, y en las orillas se aprecian efectos debidos a la difracción. La distancia interatómica es de 0,35 – 0,40 nm.



(b) Uno de los experimentos llevados a cabo por Yanson *et al.* [11], donde se muestra la distancia que puede moverse lateralmente uno de los electrodos, medidas en dos cadenas de longitud distinta. Esta distancia es mayor cuanto mayor es la longitud del escalón en conductancia, lo que se relaciona con una mayor la longitud de la cadena entre dos electrodos.

Figura 4.50: Primeras evidencias de la existencia de cadenas atómicas de Au.

Desde entonces, la posibilidad de formar contactos monoatómicos que eventualmente puedan formar cadenas de átomos, ha permitido estudiar sistemas que no sólo constituyen el paradigma de un cable de dimensiones atómicas, pues son un conductor metálico unidimensional.

Así, las cadenas atómicas también ofrecen la posibilidad de estudiar un sistema que presenta características únicas. Por ejemplo, son capaces de soportar densidades de corriente de hasta $8 \times 10^{14} \text{ Am}^{-2}$, lo que constituye una evidencia de que el transporte electrónico en estas estructuras es de tipo balístico. Este hecho es explicable si la potencia se disipa lejos de la cadena, en el electrodo [10], lo que ocurre en el régimen mesocópico. Además, frente a lo que ocurre a temperatura ambiente, donde las cadenas atómicas duran segundos, estas estructuras son estables durante horas a bajas temperaturas.

Aunque las cadenas atómicas fueron inicialmente fabricadas en Au, Smit *et al.* [132] mostraron que tanto el Ir como el Pt forman de manera espontánea estas nanoestructuras. Recientemente, se ha encontrado que la presencia de otras especies químicas puede propiciar la formación de cadenas en sistemas metálicos donde no se han observado cadenas con anterioridad, como en Ag, donde se tienen indicios de la formación de cadenas en presencia de O_2 [133].

Por último, la posible inclusión de otras especies químicas (H , O , CO_2 ó SH_3) en una cadena de Au ha sido objeto de estudio de distintos trabajos teóricos y experimentales [134, 135, 136, 137, 138, 139]. Estos trabajos presentan hipótesis que explicarían las distancias interatómicas observadas entre átomos de la cadena obtenidas en el experimento de Ohnishi *et al.* (figura 4.50), ya que los átomos de C y O no serían visibles en las imágenes de HR-TEM y darían lugar a distancias interatómicas aparentemente mayores que las reales. A bajas temperaturas, donde las condiciones de vacío criogénico minimizan la exposición de las cadenas a contaminantes, diversos métodos de calibración han llevado a la conclusión de que la distancia entre átomos es de $0,25 \pm 0,02 \text{ nm}$ [23].

Fabricación de cadenas de átomos

En la figura 4.51 se muestra la evolución de la conductancia según se rompe un nanocontacto de Au a 4,2 K. La conductancia decrece cuando tiramos del contacto, hasta que alcanza un valor cercano a $1 G_0$, que se corresponde con la de un contacto con un átomo en su sección más estrecha [140, 41]. Los experimentos llevados a cabo con anterioridad muestran que un contacto monoatómico siempre puede ser estirado distancias por debajo de 0,25 nm antes de romperse [6]. Sin embargo, algunas veces el comportamiento es diferente y el contacto puede estirarse distancias mayores que 1 nm. Mientras se estira la cadena, los valores de la conductancia son cercanos, aunque ligeramente menores, que $1 G_0$, tal y como se muestra en la curva de conductancia de la figura 4.51 en forma de escalón.

Cuando aumentamos la separación entre los electrodos del nanocontacto, este se alarga siguiendo una secuencia de etapas donde la deformación es elástica, separadas por relajaciones mecánicas debidas a reordenamientos

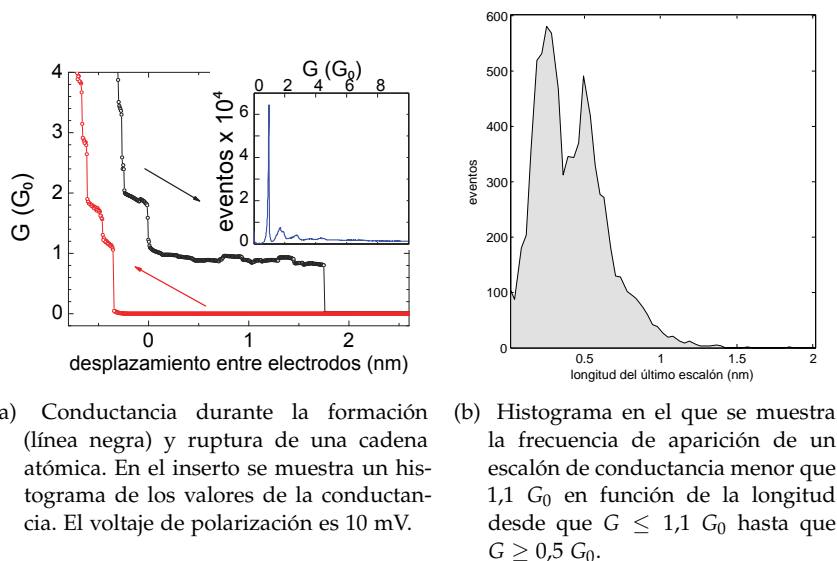


Figura 4.51: Curva de conductancia en función del desplazamiento entre los electrodos que muestra la fabricación de una cadena de átomos de Au a 4,2 K e histogramas correspondientes a 8200 ciclos de ruptura y formación de nanocontactos atómicos.

atómicos [116, 141]. Como se muestra en la medida simultánea de fuerza y conductancia en la figura 4.52 adquirida con el sistema experimental (véase el capítulo 2), en las etapas elásticas el valor de la conductancia se mantiene casi constante, mientras que cuando ocurren los saltos abruptos se produce una relajación en la fuerza [6]. Como resultado, hay una reducción en el tamaño de la sección en la parte más estrecha del contacto que disminuye de forma discontinua. Rubio *et al.* [6] demostraron que estos procesos se producen según se reduce el diámetro hasta llegar a formar un contacto monoatómico. En el caso del contacto de un sólo átomo, si aumentamos la separación entre los electrodos lo que ocurre normalmente es que el contacto se rompe y se pasa al régimen de túnel. Sin embargo, a veces uno de los átomos de los electrodos se une al anterior y se forma una cadena de dos átomos entre los electrodos. Según se sigue estirando el contacto, es posible incorporar más átomos a la cadena, aunque esta probabilidad es cada vez menor. Mientras se fabrica una cadena de Au, la conductancia nunca supera el valor de $1 G_0$.

Una vez rota la cadena es posible recuperar el contacto acercando los dos electrodos. Para restablecer el contacto es necesario mover los electrodos una

distancia aproximadamente igual a la longitud que se estiró el último escalón de conductancia cercana a $1 G_0$. Esto sugiere que una vez rota la cadena, los átomos que la forman se colapsan en los electrodos. Yanson *et al.* [11] también observaron que el movimiento lateral que admite esta estructura sin romperse depende de la longitud que uno mueve los electrodos, que es lo que se esperaría de una cadena (véase figura 4.50b).

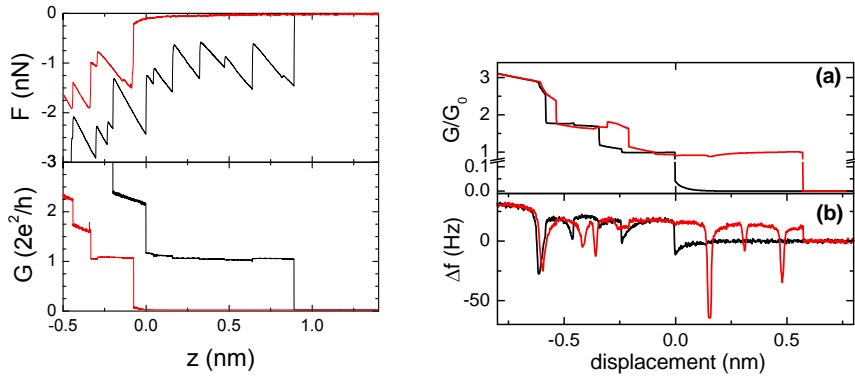
La conductancia durante cada uno de los ciclos de elongación y contracción, no se puede reproducir con detalle, pues depende de la posiciones de los átomos en el contacto, y no todos los contactos forman una cadena de átomos al ser estirados. Se ha definido la longitud de una cadena de átomos de Au como la distancia entre el punto en el que la conductancia es menor que $1,1 G_0$ y mayor que $0,5 G_0$. La probabilidad de alcanzar una cadena de una determinada longitud se puede estimar construyendo un histograma de longitudes de cadena. Como se muestra en la figura 4.51, el histograma muestra picos que aparecen a distancias iguales (0,25 nm). El valor de esta distancia está próximo al de la distancia entre átomos vecinos en un cristal de Au (0,29 nm). La probabilidad de obtener una cadena de mayor longitud decrece rápidamente según aumenta la longitud de la misma. Esta evolución es la que corresponde a una cadena de átomos de Au. Por el contrario, otros metales que forman cadenas como el Pt, al tener varios autocanales abiertos, tienen una conductancia mayor [132].

Una vez que se ha empezado a tirar de una cadena y se van añadiendo átomos a la misma, es posible dejar de tirar manteniendo constante la distancia entre los electrodos a bajas temperaturas (4,2 K). En tal caso, las cadenas permanecen estables durante horas, lo que hace posible investigar las diversas propiedades electrónicas y mecánicas de las mismas.

Procesos mecánicos durante la formación de las cadenas

Al igual que para estudiar los procesos mecánicos involucrados durante la formación y ruptura de los nanocontactos, se ha utilizado un microscopio STM al que se ha añadido un sensor de fuerzas, (véase el capítulo 2) para estudiar la fuerza en las cadenas de Au a baja temperatura. Utilizando este dispositivo experimental es posible registrar simultáneamente la evolución de la conductancia y la fuerza mientras se extrae una cadena.

En la figura 4.52 se muestra una medida simultánea utilizando este dispositivo a 4,2 K. En esta figura se puede apreciar que la conductancia durante el último escalón es ligeramente menor que $1 G_0$, existiendo pequeños saltos en la conductancia de magnitud mucho menor que $1 G_0$, relacionados con las relajaciones en la fuerza. En las etapas elásticas, donde la conductancia es constante, la fuerza aumenta según la se estira cadena, mientras que en los saltos abruptos hay reordenamientos atómicos.



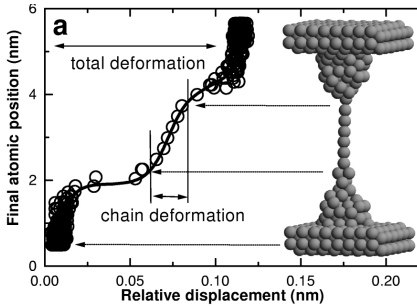
- (a) Medida simultánea de la conductancia (G) y la fuerza (F) durante la elongación (línea negra) y rotura de una cadena de átomos de Au a 4,2 K. El voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV y la constante elástica del sensor de fuerzas es 80 N/m.
- (b) Medida simultánea de la conductancia (G) y el cambio en la frecuencia de resonancia (Δf) durante la elongación (línea negra) y contracción de una cadena de átomos de Au a 4,2 K tomada de la referencia [7], cuya calibración es 0,26 N/(m Hz).

Figura 4.52: Propiedades mecánicas de las cadenas atómicas de Au.

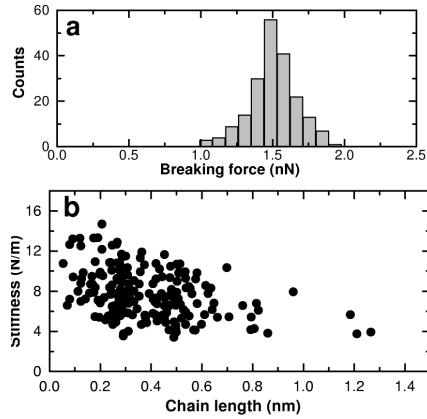
Con anterioridad, Rubio-Bollinger *et al.* [56] estudiaron los procesos mecánicos durante la formación de una cadena de átomos de Au a 4,2 K. La fabricación de una cadena está relacionada con la fuerza relativa de los diferentes enlaces en cada una de las configuraciones en las que se disponen los átomos, pues cada vez que se rompe un nanocontacto se rompen varios enlaces entre átomos. Utilizando un modelo muy sencillo se puede considerar los procesos que ocurren al formarse la cadena. Según se extrae la cadena, la fuerza aumenta en cada etapa elástica, como se muestra en la figura 4.52. Si el movimiento de un átomo desde el electrodo a la cadena sucede a un valor de la fuerza menor que el necesario para romper la cadena, entonces este átomo se incorpora a la cadena. Por otro lado, la cadena se rompe cuando se ha incrementado tanto la fuerza que el valor de ésta es mayor que el necesario para romper el más débil de los enlaces de la estructura. Lo cual ocurriría cuando el proceso de añadir un átomo desde la superficie implique romper más enlaces que el romper un enlace en la cadena.

Es posible hacer un modelo más realista de este proceso teniendo en cuenta que la fuerza de los enlaces aumenta cuando se reduce la coordinación. En un contacto donde los electrodos tienen una forma de pirámide, el átomo situado en la ápex de una de estas pirámides tiene tres enlaces con sus vecinos situados en la pirámide y otro con el átomo de la cadena. Dado que la fuerza del enlace es mayor en los enlaces con menor número de coordinación, puede

ser favorable para el átomo de los ápex romper un enlace con los átomos de la pirámide. Por tanto, sólo es necesario romper un enlace para que el átomo se incorpore a la cadena. Experimentalmente, se observa en las cadenas de Au que las relajaciones mecánicas se dan a valores de fuerza menores que la fuerza final de rotura [56], lo que apoya esta hipótesis. Los cálculos basados en simulaciones de dinámica molecular encuentran que, generalmente, los saltos en fuerza mayores se corresponden con la incorporación de un átomo a la cadena (véase [56, 142, 143] y referencias en [10]). Por tanto, los cálculos sostienen la hipótesis de que el proceso de incorporación de átomos desde un electrodo puede ocurrir a una fuerza menor que la de romper la cadena [56]. Un análisis más profundo necesitaría conocer tanto la disposición de los átomos en la región cercana a los ápex de los electrodos como la fuerza relativa de cada enlace.



(a) Deformación relativa durante una etapa elástica obtenida por [56], donde se observa que la mayor parte de la deformación se acumula en los electrodos.



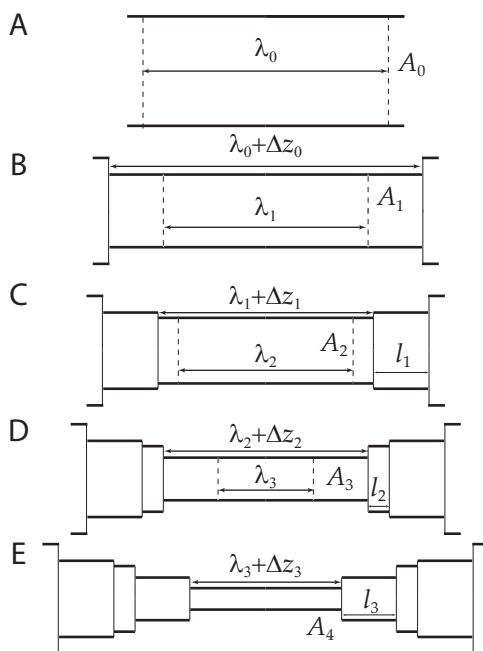
(b) Histograma de la fuerza de rotura del último contacto de Au a 4,2 K. El valor de la fuerza de rotura es $1,5 \pm 0,3$ nN. En el panel inferior se muestra la rigidez de la estructura formada por la cadena y los electrodos en función de la longitud de la cadena [56]. Para ello se halla la pendiente de la etapa elástica justo antes de que esta estructura se rompa.

Figura 4.53: Propiedades mecánicas de las cadenas atómicas de Au.

Según se muestra en las simulaciones realizadas en [56] y reproducidas en la figura 4.53a, la deformación elástica se acumula en los electrodos. Una combinación de factores pueden ayudar a justificar este resultado: el primero es que los enlaces en la cadena, al darse entre átomos menos coordinados, son más fuertes. El segundo factor está relacionado con que en los electrodos las deformaciones pueden tener como consecuencia no sólo la variación de la distancia entre átomos, estirando el enlace, sino también un movimiento de varios átomos concertado, que se produce a una menor fuerza. Esto hace que la cadena atómica sea mucho más rígida que el electrodo. En la figura 4.53b se muestra la rigidez de la estructura formada por los electrodos y el contacto, obtenida midiendo la pendiente de la curva de fuerzas en la última etapa elástica antes de la rotura. La dispersión es mayor cuando la longitud de la cadena es menor, ya que la pendiente de esta etapa en la curva de fuerzas está determinada principalmente por la rigidez de los electrodos y depende de la configuración de los átomos cercanos a la cadena, mientras que en cadenas más largas esta contribución disminuye frente a la contribución de la cadena. También se ha confirmado que la rigidez del electrodo es del orden de 10 N/m utilizando un MCBJ con un sensor de fuerzas constituido por un diapasón de cuarzo [7]. En la figura 4.52 se muestra una medida simultánea de la conductancia y de la derivada de la fuerza, $\partial F / \partial z(z) = (2k_f / f_0) \Delta f(z)$. Los reordenamientos de los átomos dan como resultado súbitas caídas en la señal de fuerzas, que se dan no sólo cuando hay un contacto, sino también cuando se forma la cadena.

Shiota *et al.* [57] han explorado la relación entre las propiedades mecánicas y la formación de cadenas en Pt. Para ello se han valido de una MCBJ que está equipada con una implementación que también utiliza un diapasón de cuarzo como sensor de fuerzas [42]. A raíz de estos resultados, concluyen que cuando la rigidez media de la estructura formada por los electrodos y la cadena es mayor, a la cadena se le puede añadir un átomo más, pero posteriormente aumenta la probabilidad de que esta se rompa al estirar más. En conclusión, las cadenas más largas tienen un electrodo de rigidez menor antes de iniciar su formación. Este hecho experimental también apunta al hecho de que una cadena puede soportar una fuerza máxima independientemente de su longitud, como se ha demostrado experimentalmente en las cadenas de Au $F_{\text{rot}} = 1,5 \pm 0,3$ nN [56]. De una manera general, se podría decir que si la fuerza es menor que F_{rot} , una misma deformación producirá una fuerza mayor si la rigidez de la estructura es mayor, rompiéndose a un estiramiento menor.

Figura 4.54: Ilustración del modelo utilizado para estimar la forma de un nanocontacto al realizar una deformación plástica. El nanocontacto consta de una serie de piezas cilíndricas y sufre una serie de deformaciones plásticas. En cada deformación, una zona del material de longitud λ_i y sección de área A_i , se deforma hasta tener una nueva pieza de longitud $\lambda_i + \Delta z_i$ y sección A_{i+1} . La forma del nanocontacto queda determinada por los cilindros, con radios $\{R_i\}$ y longitudes $\{l_i\}$.



4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA FORMA DE LOS NANOCONTACTOS

Para caracterizar la forma de los nanocontactos es posible partir del modelo introducido por Untiedt *et al.* [103]. Este modelo permite estimar la forma de los nanocontactos a partir de la curva la conductancia frente a la distancia entre los electrodos en un ciclo de indentación, como la que se muestra en la figura 4.49. En cada una de estas etapas elásticas, se encuentra un valor de conductancia casi constante. Dado que el área de la sección más estrecha del contacto está relacionada con la conductancia, es posible extraer de la curva de conductancia la evolución del área de la sección mínima del contacto en función de la distancia entre los electrodos.

En este modelo se considera que el contacto sufre sólo deformaciones plásticas. La forma del mismo consiste inicialmente en una pieza con forma cilíndrica, como se ilustra en la figura 4.54. La elongación del nanocontacto tiene como consecuencia la formación de una serie de piezas de menor sección, semejantes a rodajas cilíndricas de distintos radios y longitudes. Estas rodajas son simétricas respecto al plano normal al eje de revolución de los cilindros. Con objeto de describir la evolución debida a una serie de deformaciones plásticas, se supone que sólo se deformará aquella que tiene

menor sección debido a que es mayor la tensión que soporta. Además, se conserva el volumen de la pieza tras una deformación plástica.

Por tanto, al producirse una deformación plástica en el nanocontacto esta afecta a la parte del nanocontacto de sección más estrecha. Esta región es un cilindro con radio inicial R_0 y longitud λ_0 . Tras sufrir la deformación plástica, este cilindro se alarga hasta tener una longitud $\lambda_0 + \Delta z_0$ (figura 4.54B). Si se conserva el volumen, el área de la sección pasa de ser A_0 a ser $A_1 = A_0 \lambda_0 / (\lambda_0 + \Delta z_1)$.

Cuando el contacto sufre n deformaciones plásticas, la sección de cada una de las piezas tiene una área menor $A_i = \pi R_i^2$ que la pieza que queda de la deformación anterior:

$$A_i = \frac{A_{i-1} \lambda_i}{\lambda_i + \Delta z_i}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.7)$$

$A_n < A_{n-1} < \dots < A_0$. A ambos lados de este cilindro quedarán el resto del material con la misma forma original (puesto que esta región no cambia al sufrir una deformación plástica) caracterizadas por un radio R_i , que se extiende una longitud

$$l_i = \Delta L_i = \frac{1}{2} (\Delta z_{i-1} - (\lambda_i - \lambda_{i-1})) , \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (4.8)$$

La forma del nanocontacto según este modelo está determinada tanto por la nueva sección que se deforma, como por los trozos de material que se van dejando tras cada deformación plástica. A su vez, dado un contacto con un radio inicial R_0 , estas formas dependen de los valores $\lambda_0, \dots, \lambda_n$. El parámetro λ_i se define como la longitud de deformación plástica y variará según el mecanismo de deformación que gobierne cada una de las etapas.

En este modelo se considera un nanocontacto simétrico respecto al plano normal al eje de la menor de las piezas y al eje de revolución de los cilindros, como se aprecia en la figura 4.55. Por tanto, para caracterizar la forma del nanocontacto es necesario hallar el perfil del mismo como resultado de las deformaciones plásticas. El sistema de coordenadas $x'y'z'$ se ha tomado como eligiendo el eje z' como el eje de revolución de los cilindros. El origen corresponde al punto donde empieza la deformación hasta al punto que se encuentra en la mitad de la estructura ($L_{n,\max}$), siendo la función forma

$$F_n(z') = \begin{cases} R_i & \text{si } L_{i-1} < z' < L_i, \quad i = 1, \dots, n-1 \\ R_n & \text{si } L_{n-1} < z' < L_{n,\max} \end{cases}, \quad (4.9)$$

donde $L_0 = 0$, $L_i = \sum_{k=1}^i l_k$, $L_{n,\max} = \frac{1}{2} (\lambda_0 + \sum_{k=1}^n \Delta z_{k-1})$.

También se puede utilizar este modelo para estimar la constante elástica de los nanocontactos [144, 103]. En cada etapa elástica, el nanocontacto se representa como una serie de cilindros de longitud en reposo $l_{i,0}$ dada por la ecuación (4.8), sobre los que se aplica una fuerza externa (F_{ext}). La relación entre la fuerza externa aplicada al nanocontacto y la deformación total en el régimen elástico lineal $\delta l_{\text{tot},n}$ de las $2n - 1$ rodajas que modelan el nanocontacto es $F_{\text{ext}} - k_{(n)}\delta l_{\text{tot},n} = 0$, donde la constante elástica del conjunto es [103, 144]

$$\frac{1}{k_{(n)}} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{2}{k_i} + \frac{1}{k_n} + \frac{1}{k_0} \quad , \quad (4.10)$$

siendo k_0 la constante elástica del contacto en la parte que no sufre deformación plástica. Si se consideran formas cilíndricas para cada región, $k_i^{-1} = l_{i,0}/(EA_i)$, $i = 1, \dots, n-1$, y explícitamente para la rodaja central $k_n^{-1} = \frac{\lambda_{n-1} + \Delta z_n}{EA_n}$.

Aunque las relajaciones se producen entre etapas elásticas discretas, cuando sólo se tienen en cuenta las deformaciones plásticas, es posible considerar el límite continuo cuando $\Delta z \rightarrow 0$. Utilizando la ecuación (4.7) queda

$$\frac{dA}{dz} = -\frac{A(z)}{\lambda(z)} \quad ,$$

de donde es posible obtener la longitud plástica de deformación λ como

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{d}{dz} \ln A \quad . \quad (4.11)$$

Por otra parte, la ecuación (4.8) queda como

$$dL = l(z) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{d\lambda}{dz} \right) dz. \quad (4.12)$$

En el modelo discreto, se puede aproximar la forma como la tangente entre dos rodajas $\tan(\alpha_i) = (R_i - R_{i-1})/l_i$. En el límite $\Delta z \rightarrow 0$, esta tangente se puede escribirse utilizando la fórmula (4.12), con lo que el perfil viene dado por la integral $\int_0^{z'} du \tan u + R_0$. Entonces, la forma del cuello cuando este ha sufrido una deformación plástica de longitud Z es

$$F_Z(z') = R_0 + 2 \int_0^{z'} \frac{dR}{dz} \left(1 - \frac{d\lambda}{dz} \right)^{-1} dz. \quad (4.13)$$

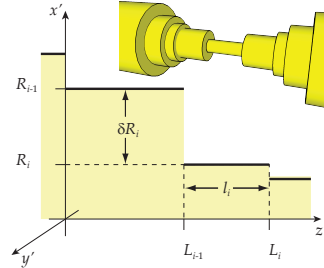
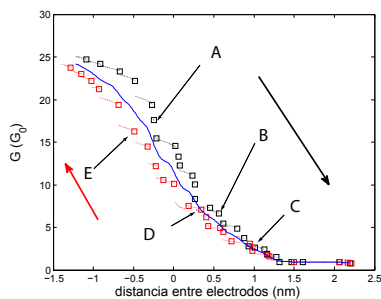


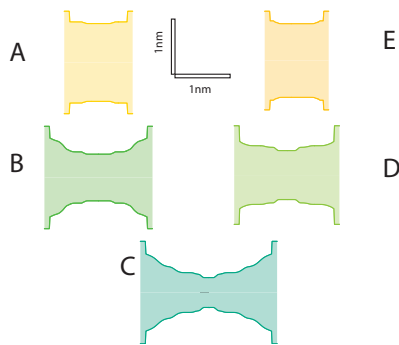
Figura 4.55: Modelo de rodajas con forma cilíndrica.

Este modelo es válido mientras halla suficiente material en la región más estrecha como para poder deformar el nanocontacto plásticamente. Cuando se tiene una rodaja de longitud $l = 0$, que corresponde a $d\lambda/dz = 1$, entonces este modelo deja de ser válido.

Es posible relacionar la conductancia con el área de la sección mínima utilizando la fórmula de Sharvin para una orificio circular de radio R $G = G_0(\pi R/\lambda_F)^2$. Con el fin de extraer la forma de un nanocontacto, se registra la conductancia durante un ciclo en el que el nanocontacto sufra una elongación y una contracción sin llegar a romperse. Así, es posible obtener de la curva de conductancia la información correspondiente a las deformaciones plásticas eliminando las deformaciones de origen elástico.



(a) Conductancia en un nanocontacto de Au a 4,2K sin romper. La conductancia disminuye durante la elongación (línea negra). Las etapas elásticas terminan en rupturas (elongación) o empiezan (contracción) están marcadas por símbolos cuadrados. La línea azul corresponde a la curva promedio entre el ciclo de contracción y elongación.



(b) Conjunto de formas para el nanocontacto cuya curva de conductancia se muestra en el panel izquierdo (letras A – E) obtenidas con el modelo de rodajas cilíndricas.

Figura 4.56: Evolución de la conductancia de un nanocontacto durante un ciclo de indentación en el que, una vez alcanzado un contacto con conductancia $G < 1G_0$, se invierte el sentido del movimiento y se contrae el contacto.

Para hallar la sección mínima A_n en función de la conductancia, se ha de considerar la estructura en ausencia de tensiones. La conductancia de esta estructura se estima en este modelo como la distancia media entre dos puntos correspondientes a la deformación elástica máxima en la parte del

ciclo correspondiente a la elongación y a la contracción, como se muestra en la figura 4.56a. Para estimar el valor de esta conductancia, se halla la conductancia media entre el ciclo de elongación y el de contracción.

El resultado se suaviza haciendo un promedio entre conductancias cercanas para conservar la información correspondiente a la deformación plástica. Es posible, utilizando la curva de conductancia anterior, hallar los valores de la tanto el valor la sección mínima correspondiente a cada una de las formas que va adoptando el cuello (A_i) como el valor de Δz_i . Para identificar cada una de las etapas, se buscan los puntos en los que se producen saltos bruscos de la conductancia, lo que indica un relajación consecuencia de una deformación plástica, bien durante la elongación bien durante la contracción, señalados con letras en la figura 4.56b.

A continuación es posible encontrar λ_i utilizando un algoritmo que conserve el volumen en cada una de las deformaciones. Entre dos deformaciones plásticas, determinadas por A_i , A_{i+1} y Δz_i con forma de rodajas cilíndricas o cónicas, se halla un valor de λ_i para el cual se conserva el volumen antes y después de la deformación. La cantidad de material que queda alrededor del nanocontacto es desconocida, pero una vez obtenidas A_i , A_{i+1} , Δz_i y λ_i es posible obtener la forma del resto del nanocontacto en cada etapa, como se muestra en la figura 4.56b.

Se ha considerado que el área puede ser obtenida de la fórmula de Sharvin o de la corregida por Torres, Pascual y Saénz [145]. Sin embargo, según se reduce el tamaño del contacto y nos acercamos al régimen cuántico, la conductancia está determinada por el conjunto de coeficientes de transmisión del sistema, y es necesario tener en cuenta tanto las configuraciones de los átomos en el mismo, como su naturaleza química para hallar los valores exactos de las transmisiones de canales de conducción [4]. También es necesario considerar que cuando se estima el área de la sección para contactos de tamaño comparable a las dimensiones atómicas, no existe una definición precisa de área para un contacto, como es el caso de un contacto monoatómico.

4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS EN NANCONTACTOS METÁLICOS SOMETIDOS A DEFORMACIONES PLÁSTICAS Y ELÁSTICAS

En la figura 4.49 se muestra una medida representativa de la conductancia y la fuerza adquiridas de forma simultánea durante un ciclo de elongación y contracción al que se somete un nanocontacto de Au a 4,2 K. El contacto se deforma, y va reduciendo su conductancia (G) según se aumenta la separación entre los electrodos (z). Los saltos bruscos en la conductancia se corresponden con relajaciones mecánicas que se observan en la señal de fuerzas, consecuencia de reordenamientos estructurales de los átomos del

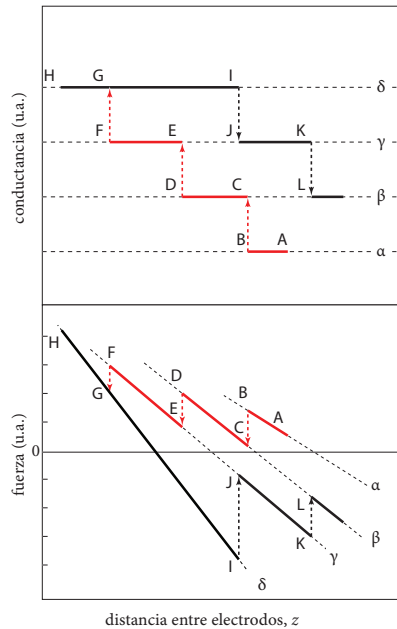
contacto [6]. Estos saltos separan etapas donde la deformación que sufre el nanocontacto es elástica. Cuando la conductancia tenga un valor cercano a $1 G_0$ sólo hay un canal con transmisión apreciable [4, 41]. Esta situación corresponde a aquel contacto que tiene un sólo átomo entre los dos electrodos. El que la conductancia tenga un valor cercano o menor que $1 G_0$ (según aumenta el valor de z) es una indicación de la formación de una cadena de átomos de Au entre los dos electrodos mientras se elonga el contacto [11, 12]. Si se tira más del contacto, esta cadena se rompe y se llega al régimen de túnel, donde se observa un valor nulo de la conductancia y en la señal de fuerzas, tal y como se muestra en la figura 4.52.

Utilizando métodos de la teoría de la elasticidad, es posible calcular la deformación de las diferentes regiones, que se han caracterizado como rodajas cilíndrica, en el régimen elástico. En este modelo, sólo se considera la deformación que se obtiene de la teoría de sólidos continua. Al deformar elásticamente un cuerpo macroscópico debida a las propiedades elásticas del mismo determinadas por su módulo de Young y coeficiente de Poisson. En el caso de una deformación uniaxial, la ley de Hooke proporciona una relación de proporcionalidad entre la deformación unitaria (ϵ) en la dirección de la fuerza aplicada y la presión (σ) dada por $\epsilon = \sigma/E$, donde E es el módulo de Young del material del nanocontacto. En monocristales se ha observado que las propiedades elásticas dependen de la simetría del cristal, al no poder ser considerados isótropos. En tal caso, el módulo de Young depende de la dirección de la tensión aplicada a la muestra respecto a los ejes cristalinicos. Por ejemplo, en caso del Au se encuentran un valor en muestras macroscópicas del módulo de Young distinto en diferentes direcciones: $E_{\langle 111 \rangle} = 117$ GPa y $E_{\langle 100 \rangle} = 43$ GPa [10]. En las muestra macroscópicas policristalinas, debido a la orientación arbitraria de los granos, se toma un valor del módulo de Young de 80 GPa.

Si se aplica el modelo de rodajas a un nanocontacto que sufre una deformación elástica, es posible considerar la deformación usando la mecánica de sólidos continuos al modelo anterior. En una primera aproximación, consideremos la forma de un contacto que sufre una deformación elástica como un conjunto de rodajas de sección constante con área A_i , cada una con su eje en la misma dirección que el resto y coincide con el eje z .

Una deformación elástica, consecuencia de aplicar un fuerza F_{ext} en la dirección del eje z , tiene como consecuencia una deformación de cada rodaja. Si sólo se consideraran deformaciones a lo largo del eje de simetría de la estructura en dirección z , la deformación unitaria de cada rodajas es $\epsilon_i = F_{\text{ext}}/(A_i E)$, donde se ha utilizado la ley de Hooke (4.5) con $\epsilon_i = \epsilon_{33}^i$.

Figura 4.57: Ilustración que recoge el modelo para las deformaciones plásticas y elásticas de un nanocontacto durante un ciclo de elongación (línea negra) y contracción en ausencia de contribución de las fuerzas de superficie.



4.3.1 Modelo de deformación plástica y elástica en un ciclo de elongación y contracción

En la figura 4.49 puede apreciarse la evolución de la fuerza y la conductancia durante un ciclo de elongación y contracción de 5 nm en un nanocontacto cuyo radio estimamos, utilizando la fórmula de Sharvin, entre 1,2 nm y 0,5 nm. Se observa en la señal de la fuerza un comportamiento en forma de diente de sierra, con etapas cuya pendiente es aproximadamente constante y que corresponden a deformaciones elásticas de la estructura. Durante estas etapas, se acumula la tensión elástica en la estructura hasta que se produce un relajación mecánica y el contacto sufre una deformación plástica. En estos casos, la tensión alcanza un valor máximo que puede ser estimado usando la fuerza anterior a la relajación mecánica y el área del contacto. La sección de área mínima está relacionada con la conductancia a través de la fórmula de Sharvin, y, como se ha observado, esta presión aparente toma valores entre 2 y 5 GPa [106, 107] dependiendo de la estructura de la constricción. Durante la contracción el proceso es similar, pero al contraer el contacto, aumenta el área de la sección y las presiones deben ser de signo positivo.

Es ilustrativo considerar el siguiente modelo para explicar la curva de fuerzas de un cuello ante una deformación, como se ilustra en la figura 4.57. Un nanocontacto, que tiene una determinada configuración (α) se contrae

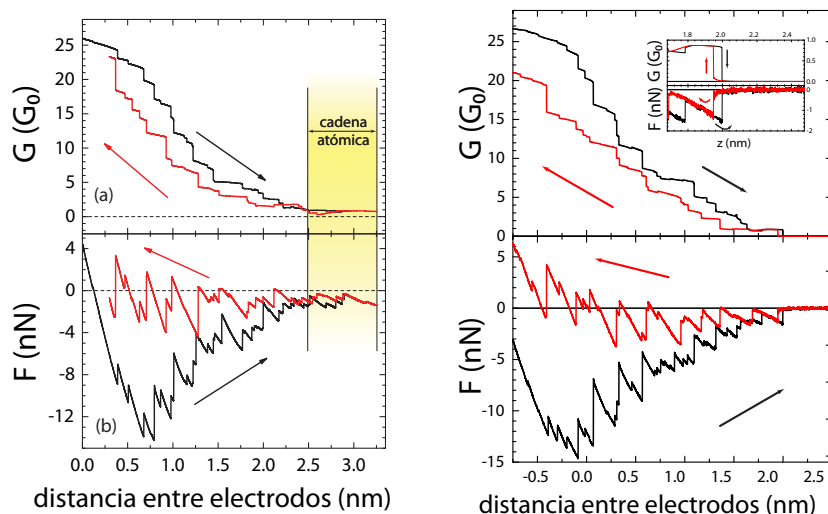
elásticamente desde A hasta que se alcanza el valor de la presión límite, en el punto B . El nanocontacto cambia de forma discontinua ($B \rightarrow C$) a una nueva configuración (β). Esta configuración corresponde a un área mayor ya que tiene una mayor conductancia. La diferencia entre la longitud de esta estructura (en reposo) está dada por la intersección de las líneas α y β con el eje de fuerza cero. En general, este cambio abrupto puede dar lugar a una disminución del valor de la fuerza (relajación mecánica), aunque esta relajación puede no llegar a tener un valor de fuerza cero. El proceso se repite durante las etapas de contracción de la estructura, de A a H . Cuando el nanocontacto se elonga ($H \rightarrow L$), el proceso es similar, pero ahora las fuerzas máximas son negativas, lo que corresponde a una tensión de tracción y la conductancia, relacionada con el área, va disminuyendo.

La constante elástica de cada configuración formada por n deformaciones plásticas y $2n - 1$ rodajas está dada por la ecuación (4.10), con lo que la constante elástica disminuye en configuraciones de sección mayor. Esta corresponde con los resultados obtenidos en distintos experimentos [106, 6, 56].

4.4 EFECTOS DE SUPERFICIE EN NANOCONTACTOS Y CADENAS ATÓMICAS

Es posible prestar atención no sólo a la elongación sino también a la contracción de nanocontactos y cadenas atómicas de Au. En la curva de la figura 4.58 se muestra un ciclo de elongación y compresión de un nanocontacto de Au a 4,2 K. El voltaje de polarización del contacto es $V_{\text{bias}} = 10$ mV y la constante elástica del hilo de Au que sirve como sensor de fuerzas es $k_f = 180$ N/m. Para ello se tira de un nanocontacto hasta formar un contacto de un átomo que en el caso del Au tiene un sólo canal de conducción abierto, por lo que su conductancia es siempre $G \leq 1 G_0$ [4, 41]. Cuando se elonga este contacto es posible formar una cadena atómica, y, una vez formada, parar la elongación de la misma e invertir el sentido del movimiento. Esta zona se corresponde en la figura 4.58a con la zona sombreada.

Como se puede apreciar, tanto en la parte correspondiente a la elongación como en la correspondiente a la contracción de la cadena el signo de las fuerzas es negativo. Este hecho, significa que aún bajo contracción, las fuerzas que se detectan *no* corresponden a una compresión de la estructura, como ocurre en un sólido macroscópico. En contraste, el comportamiento durante la contracción la cadena es radicalmente distinto, pues se observa que está sometida a una fuerza de tracción. El hecho de que exista una fuerza de tracción incluso durante la contracción de la cadena es un comportamiento que recuerda al que se observa en un puente líquido, donde las fuerzas



(a) Cuando se forma la cadena, tras estirar unos 0,5 nm, se invierte el sentido del movimiento, señalado por las flechas, contrayendo la estructura. Sorprendentemente, bajo contracción, la señal de fuerzas es de signo negativo, indicando que la cadena no está bajo sometida a compresión, sino a una tensión. Se ha señalado la zona correspondiente a la cadena atómica durante la contracción de la misma.

(b) Ciclo de indentación posterior, en el que se rompe el contacto. La señal de fuerza que corresponde al régimen de túnel se toma como origen del eje de fuerzas. No son apreciable contribuciones de largo alcance, mientras sí es apreciable contribuciones antes del salto al régimen de contacto. En los insertos se muestran ampliadas las regiones correspondientes al salto al contacto en la señal de túnel y de fuerzas.

Figura 4.58: Medida simultánea de la conductancia (panel superior) y la fuerza durante un la elongación (negro) y la contracción de una cadena Au a 4,2 K sin llegar a romperla (a), y rompiéndola en el siguiente ciclo (b). En ambas figuras, se tira del nanocontacto hasta que se forma un contacto de un átomo, lo que está señalado por una conductancia cercana $1 G_0$. La constante elástica del hilo que sirve como sensor de fuerzas es de 180 N/m y el voltaje de polarización en $V_{\text{bias}} = 10$ mV.

debidas a la tensión superficial hacen que el líquido esté sometido a tensión. Éste fenómeno se observa en todos los experimentos durante la fabricación de una cadena atómica.

Para determinar el origen del eje de fuerzas, se puede romper el contacto tras el experimento anterior. Así, la curva de fuerzas en el régimen de túnel, en condiciones de vacío criogénico entre dos metales, puede tener contribuciones de fuerzas de largo y corto alcance. La contribución de fuerzas atractivas entre los electrodos como las electrostáticas o de van der Waals, puede estar sobreimpuesta a la señal de fuerzas. Esta posible contribución no nos permitiría investigar los efectos provenientes de la deformación de la cadena o el nanocontacto. Sin embargo, es posible minimizar estas contribuciones en estos experimentos, tal y como se muestra en la figura 4.58b. En esta curva no son apreciables las contribuciones de estas fuerzas, de largo alcance, dentro de los límites de la resolución experimental una vez rota una cadena. Es más, cuando se vuelve a formar el contacto (línea roja), es posible apreciar la contribución de la fuerza de corto alcance entre átomos.

Para obtener estas condiciones es importante que el contacto se forme entre dos electrodos formados por material limpio en condiciones de vacío criogénico, ya que se minimiza la exposición de las superficies a contaminantes. Además, como resultado de indentar profunda y repetidamente la muestra, es posible formar dos protusiones cuyas formas pueden disminuir el valor de la contribución de la fuerza de van der Waals en esta región. La contribución de la fuerza electrostática, debida al potencial de contacto entre los dos electrodos, se puede minimizar si las funciones de trabajo de punta y muestra son similares, como correspondería a dos superficies del mismo material y misma orientación.

Es posible considerar las fuerzas debidas a la deformación de la superficie del cuello una vez descartado que este efecto se deba a fuerzas electrostáticas o de van der Waals. Para ello se puede desarrollar el modelo que considera las deformaciones del nanocontacto utilizando la mecánica de los medios continuos. La forma de los nanocontactos se halla utilizando el modelo de Untiedt *et al.* [103], introducido en la sección 4.2, donde se aproxima el nanocontacto como un conjunto de regiones con forma de rodajas cilíndricas.

4.4.1 Deformación elástica en el modelo de rodajas.

En las etapas elásticas, es posible considerar que la fuerza en cada una de estas rodajas, tiene dos contribuciones. Una de ellas es la debida a las deformación

del volumen del cilindro, con lo que la fuerza en la dirección z se puede calcular utilizando la ley de Hooke, fórmula (4.5), como

$$F_{vol, i} = -EA_i \frac{\delta l_i}{l_i} \quad (4.14)$$

Es posible considerar los efectos debidos a la deformación de la superficie y su energía. La energía de la superficie se puede escribir como $U_s = \gamma S$, donde γ es la tensión superficial y S es el área de la superficie, como se muestra en la figura 4.59. La contribución a la fuerza debida a la deformación de la superficie es :

$$F_{i, sup} = -\gamma \frac{\delta S_i}{\delta l_i} \quad , \quad (4.15)$$

donde γ es el coeficiente de tensión superficial.

Por tanto, en cada rodaja se considera que actúan tanto la fuerza debida a la deformación de un sólido en el régimen elástico como la debida a la fuerza de la superficie. En tal caso, al aplicar una fuerza externa a una rodaja i de sección constante A_i y estirla en la dirección de aplicación de la fuerza una distancia $\delta l_i = l_i - l_{i,0}$, el trabajo realizado es

$$F_{ext} \delta l_i = -\frac{\delta (\gamma S_i)}{\delta l_i} \delta l_i - k_i \delta l_i^2, \quad (4.16)$$

con $k_i = EA_i / l_{i,0}$.

Para hallar el valor de la fuerza externa, se ha supuesto en este modelo que las rodajas tienen una forma cilíndrica, de radio inicial $R_{i,0}$ y longitud $l_{i,0}$. Si se considera que la superficie lateral del cilindro es la que contribuye a la fuerza superficial, es posible hallar δS_i ante una deformación δl_i en la que se conserva el volumen de este cilindro. Para hallar la contribución al trabajo resultante de deformar esta superficie se considera $\delta \gamma = 0$ con lo que $\delta (\gamma S_i) = -\gamma \pi R_{i,0} \delta l_i$.

Es posible calcular la deformación de cada uno de los cilindros suponiendo que el volumen de cada cilindro durante esta deformación elástica se conserva ($\delta V_i = 0$). En tal caso, $\delta S_i = \pi R_i \delta l_i$. En cada una de las rodajas cilíndricas, la forma está determinada por el conjunto de los radios $\{R_{i,0}\}$ según la fórmula (4.9). La deformación en esta rodaja bajo una fuerza externa es

$$\delta l_i = \frac{F_{ext}}{E\pi} \int_{L_{i-1}}^{L_{i-1}+l_{i,0}} dz' \frac{1}{R_{i,0}^2(z')}. \quad (4.17)$$

Si se define la semilongitud de la rodaja de sección A_n como $l_n = \frac{1}{2} (\lambda_{n-1} + \Delta z_{n-1})$, entonces el cambio de superficie hasta términos del orden δl_i es igual a la suma del cambio en cada rodaja $2 \sum_{i=1}^n \frac{\delta S_i}{\delta l_i} \delta l_i$ que se puede expresar como

$$\delta S = \frac{F_{\text{ext}}}{E\pi} \left(2 \sum_{i=1}^n \frac{\delta S_i}{\delta l_i} \int_{L_{i-1}}^{L_{i-1}+l_{i,0}} dz' R_{i,0}^{-2}(z') \right) \quad (4.18)$$

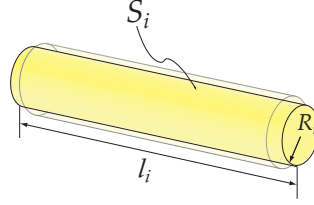


Figura 4.59: Notación en la deformación elástica de una rodaja cilíndrica.

La deformación total es la suma de las deformaciones en cada rodaja: $\delta z = 2 \sum_{i=1}^n \delta l_i$, que se puede hallar explícitamente utilizando (4.17)

$$\delta z = \frac{F_{\text{ext}}}{E\pi} \left(2 \sum_{i=1}^n \int_{L_{i-1}}^{L_{i-1}+l_{i,0}} dz' R_{i,0}^{-2}(z') \right) \quad (4.19)$$

En el caso de una sección cilíndrica $\delta S_i / \delta l_i = \pi R_{i,0}$ con lo que la fórmula (4.18) queda como:

$$\frac{\delta S}{\delta z} = \pi \frac{\sum_{i=1}^n l_{i,0} R_{i,0}^{-1}}{\sum_{i=1}^n l_{i,0} R_{i,0}^{-2}}, \quad (4.20)$$

donde $l_{n,0}$ es la longitud de la rodaja de sección más estrecha. Cuando todas las rodajas son iguales, queda

$$\frac{\delta S}{\delta z} = \pi \frac{\sum_{i=1}^n R_{i,0}^{-1}}{\sum_{i=1}^n R_{i,0}^{-2}}.$$

La fuerza asociada a una deformación es $\delta z = \sum \delta l_i$

$$F = -\gamma \frac{\delta S}{\delta z} - k_{\text{tot}} \delta z, \quad (4.21)$$

que se dependerá de la forma del cuello en cada etapa, con k_{tot} determinada por la fórmula (4.10).

4.4.2 Rotura del cuello.

Con la ayuda de un modelo que utiliza la mecánica de los medios continuos para describir las propiedades mecánicas del cuello, es posible analizar el

proceso de deformación que lleva a la rotura. La zona del cuello que soporta mayor presión es aquella que es más estrecha, lo que se corresponde con la rodaja cilíndrica de menor radio. Esta rodaja es la que soporta mayor deformación relativa ($\varepsilon_i = \delta l_i / l_i$). Por tanto, es aquella que cede antes, por lo que es posible considerar que la fuerza de rotura está determinada por la deformación de la región más estrecha,

$$F_{\text{ext, rotura}} = -\pi\gamma R_n \mp E \left| \frac{\delta l_n}{l_n} \right|_{\text{rotura}} R_n^2, \quad (4.22)$$

donde el subíndice n corresponde a la rodaja más estrecha en cada etapa elástica. El primer término de la fórmula (4.22), correspondiente a los efectos de un cambio de la superficie, depende linealmente del radio de la sección mínima. El segundo término de la fuerza de rotura, correspondiente a deformar el volumen de un cilindro, tiene una dependencia cuadrática con el radio de la sección mínima.

Dado que el transporte electrónico en los nanocontactos de Au está dentro del régimen balístico, es posible relacionar la conductancia con este radio (R_S) utilizando la fórmula de Sharvin para un orificio circular:

$$R_S = \frac{\lambda_F}{\pi} \sqrt{\frac{G}{G_0}}, \quad (4.23)$$

donde la longitud de onda de Fermi (λ_F) para el Au es 0,52 nm [146]. Esta fórmula puede ser corregida por la obtenida por Torres, Pascual y Sáenz [145] que tiene en cuenta la forma de la constricción.

Entonces, es posible construir un gráfico utilizando para cada punto del ciclo de indentación (z_i) con los valores de la fuerza $F(z_i)$ en función de los valores de $R_{S,i}$, que se obtienen de la conductancia $G(z_i)$ utilizando la fórmula (4.23). Este gráfico se muestra en la figura 4.60, donde los puntos correspondientes a la elongación del nanocontacto se representan en negro y los de la contracción en rojo.

En las etapas elásticas la conductancia mantiene un valor aproximadamente constante con la elongación, por lo que la variación de δR_S es pequeña en comparación con el valor de R_S . Sin embargo, la fuerza sí varía, aumentado su valor absoluto a lo largo de estas etapas. En consecuencia, las etapas elásticas aparecen como líneas casi verticales en la representación de F en función de R_S . Las roturas de las etapas elásticas corresponden a los puntos con un valor absoluto máximo de la fuerza.

Durante la elongación, la contribución debida al término de volumen es positiva y las fuerzas de rotura se corresponden con $F_{\text{rot,(e)}} = -\pi\gamma R_S - \pi\sigma_y R_S^2$,

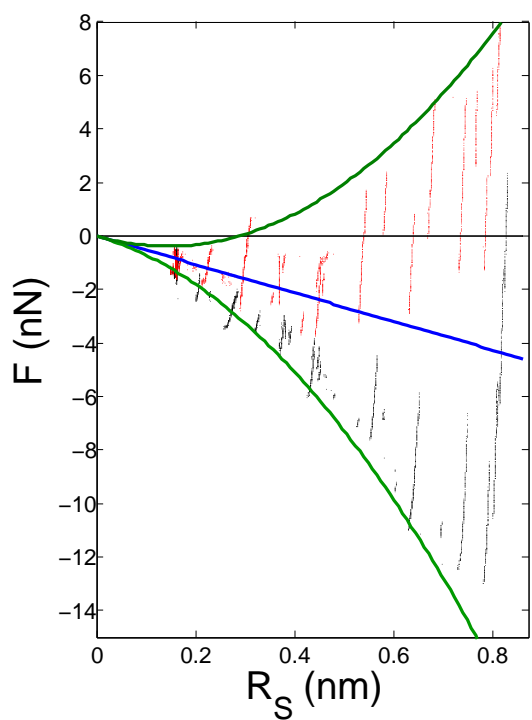


Figura 4.6o: Fuerza en función del radio de la sección mínima del contacto, calculado utilizando la fórmula de Sharvin, correspondiente al ciclo de indentación de la figura 4.58a. Los puntos en negro (rojo) corresponden a la elongación (contracción) del nanocontacto. La línea verde es la envolvente de la curva de fuerzas durante al etapa de elongación (rama inferior) y contracción (rama superior). La contribución de la fuerza debida al cambio de la superficie para cada valor de R_S se halla como punto medio entre la envolvente de la contracción y la de la elongación, representada por una línea azul.

donde $\sigma_y = E \left| \frac{\delta l_n}{l_n} \right|_{\text{rotura}}$. Por el contrario, durante la contracción la deformación cambia de signo, con lo que las fuerzas de rotura se corresponden con la rama de signo positivo $F_{\text{rot},(c)} = -\pi\gamma R_S + \pi\sigma_y R_S^2$. Los puntos asociados con la rotura del cuello determinan una curva envolvente durante el ciclo de contracción y el de elongación, que se muestra en la figura 4.60 con una línea verde. Se halla la contribución de la fuerza superficial como el punto medio de estas envolventes, representada por la línea azul en la figura 4.60, lo que según el modelo anterior se corresponde con el término de la contribución de superficie $-\pi\gamma R_S$.

Dado que las configuraciones atómicas varían en cada realización experimental, se han analizado varios ciclos de indentación (20) para dilucidar una posible tendencia. Es posible extraer el valor de γ de la pendiente del término debido a la deformación de la superficie como $-\pi\gamma$. Un histograma de los valores de γ obtenidos de esta manera se muestra en la figura 4.61a, de donde $\gamma = 2,0 \pm 0,3$ N/m. El histograma de los valores de σ_y , correspondiente al valor del coeficiente del término cuadrático de la fórmula (4.22) se muestra en la figura 4.61b, siendo $\sigma_y = 5,0 \pm 0,5$ GPa.

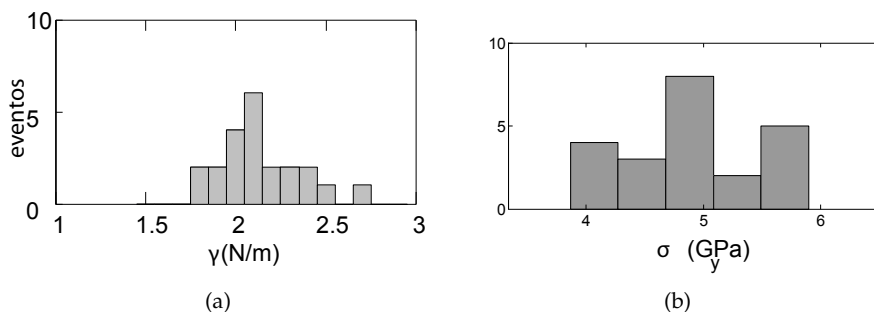


Figura 4.61: Histograma de los valores del coeficiente de γ (a) y de σ_y (b) obtenidos del ajuste de 20 ciclos de indentación en nanocontactos de Au a 4,2 K.

Es posible comparar el valor de γ obtenido anteriormente, con los obtenidos en gotas de Au en estado líquido a 1300 K, $\gamma = 1,12$ N/m. Aún siendo del mismo orden de magnitud, el valor de γ hallado en este experimento está sujeto a diversas indeterminaciones. En primer lugar, se ha utilizado un modelo basado en la mecánica de sólidos continua para describir un nanocontacto que está formado por átomos y, por tanto, es un sistema discreto. En segundo lugar, se ha calculado el radio de la constricción

utilizando la fórmula de Sharvin. Si se tiene en cuenta la corrección de Torres, Pascual y Sáenz [145], la fórmula de Sharvin subestima el radio de la sección más estrecha del contacto, lo que se vuelve más importante según el tamaño del radio se acerca a λ_F . Por tanto, un mayor valor del radio, resultaría en menor valor de γ . Sin embargo, hay que tener en cuenta que la descripción del transporte electrónico cuando disminuye el radio del contacto a esta escala de longitudes necesita de una descripción totalmente cuántica [72].

No obstante, la deformación de la superficie de un cilindro en sólido continuo es $\delta S = 2\pi(1 - \nu)R\delta l$. Dado que el coeficiente de Poisson varía entre 0 y 0,5, la fuerza de superficie puede variar en el intervalo entre $-\pi\gamma R \leq F_{\text{sup}} \leq -2\pi\gamma R$, lo que hace que el valor de γ obtenido sea la cota superior, y, por tanto, según este modelo corresponde a la conservación de volumen del cilindro ($\nu = 0,5$). Podemos concluir del análisis anterior que las fuerzas de superficie son relevantes en las estructuras de tamaño nanométrico. En particular, es posible estimar que la relación entre la contribución debida al cambio de la superficie es comparable a la de la deformación de volumen a partir de un radio R_c , que es posible estimar con el modelo propuesto como $R_c = \gamma/\sigma_y$, obteniendo $R_c \sim 0,4$ nm.

4.4.3 Cadenas atómicas.

Una cadena atómica forma el puente atómico más pequeño suspendido entre dos electrodos de Au que uno pudiera imaginar. Es en este puente donde es posible analizar los efectos relacionados con las fuerzas de superficie. Dado que la relación entre la superficie y el volumen es muy alta en las cadenas atómicas, resultan un excelente candidato para estudiar la contribución a la fuerza total correspondiente al cambio de superficie.

En la sección anterior ya se ha tratado la aparición de fuerzas de tracción durante los procesos de formación y rotura de un nanocontacto. Cuando el sistema es una cadena atómica, basta romper la cadena para averiguar si existen otras contribuciones a las fuerzas que no provengan de la deformación de la estructura. En particular, para descartar que la fuerza de tracción observada durante la contracción de la cadena se deba a una fuerza atractiva entre los electrodos, como las que tienen su origen en la fuerza electrostática entre dos conductores metálicos o en la fuerza de van der Waals, es posible romper el puente atómico constituido por la cadena. En la curva de fuerzas de la figura 4.62 se puede comprobar que, dentro de la resolución disponible, la dependencia de la fuerza con la distancia entre los electrodos es constante en el régimen de túnel (correspondiente a valores de conductancia cercanos a cero) tanto una vez rota la cadena (línea negra), como cuando se invierte el sentido del movimiento. Hasta poco antes de que sea distinguible una

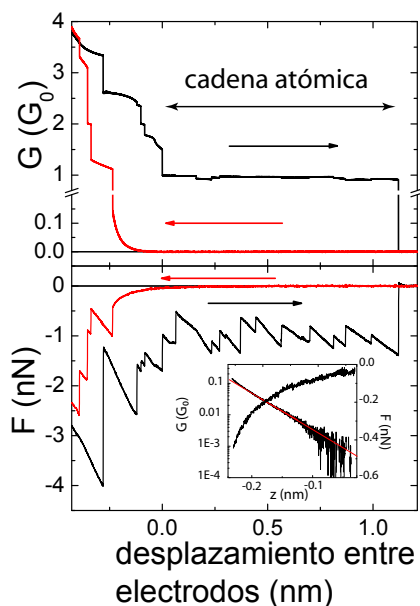


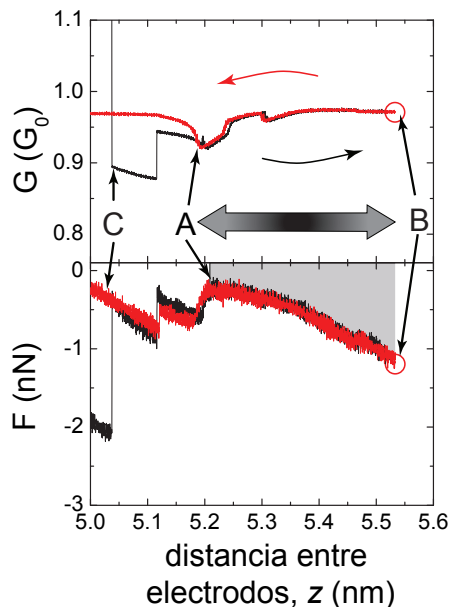
Figura 4.62: Curva de conductancia medida simultáneamente con la fuerza en función de la distancia entre los electrodos (Au, 4,2 K) durante la formación de una cadena (línea negra). Una vez roto el contacto (régimen de túnel) la fuerza mantiene un valor constante que se ha tomado como origen del eje de fuerzas. Dentro de la resolución experimental, no se aprecian contribuciones en el régimen de túnel hasta que se forma el contacto. El alcance de esta fuerza es de unas pocas décimas de nm, y pueden ser atribuidas a la adhesión metálica entre dos puntas de Au. La constante elástica del fleje es 180 N/m y el voltaje de polarización es $V_{\text{bias}} = 10$ mV. En el inserto se puede apreciar el comportamiento exponencial de la corriente túnel, que se desvía ligeramente antes del salto al contacto del comportamiento exponencial. Este desviación se ha observado previamente midiendo la magnitud $\partial F / \partial z$ y se ha atribuido [7] a la elasticidad de los electrodos cuando la distancia entre las dos puntas metálicas es muy pequeña, lo que hace que disminuya la distancia entre los átomos más cercanos.

dependencia exponencial en la conductancia característica del régimen de túnel y se reestablezca el contacto ($z < 0,25$ nm), no es posible apreciar un comportamiento de la fuerza en función de la distancia, que pueden estar relacionados con fuerzas electrostáticas o de van der Waals. Sin embargo, si es posible distinguir fuerzas cuando la distancia entre los electrodos es mucho menor, como las se han atribuido al enlace metálico [7], lo que es indicativo de una alta resolución de la señal de fuerzas. Por tanto, es posible descartar que las contribuciones de van der Waals y electrostáticas sean responsables de las fuerzas de tracción registradas durante la formación y rotura de la cadena.

En experimentos llevados a cabo con anterioridad, se han medido las fuerzas en las cadenas atómicas durante la elongación. Las fuerzas en la cadena de Au como la que se muestra en la figura 4.62, son menores (en valor absoluto) que la fuerza necesaria para romper la cadena $1,5 \pm 0,2$ nN [56]. Este valor de la fuerza de rotura es independiente de la longitud de la cadena y se atribuye a que los enlaces en la cadena son más fuertes, debido a la menor coordinación de los mismos. A continuación, nos concentraremos en los procesos que tienen lugar durante la contracción y la elongación de una cadena atómica. Para ello se somete un nanocontacto a una elongación, y se forma una cadena atómica en Au, señalado con el punto C en la figura 4.63. Antes de que se rompa, se invierte el sentido del movimiento, contrayendo la cadena. A veces, es posible apreciar que dentro de la resolución experimental disponible, los valores de la conductancia (y también de la fuerza) siguen una evolución similar durante la elongación y la contracción de la cadena, como en la región marcada por las letras A y B.

Es posible formar y romper un contacto formado por un sólo átomo de Au de una forma reproducible [147, 7]. En la figura 4.64 se muestra la curva de fuerzas correspondiente a uno de estos ciclos. Se empieza el ciclo desde el régimen de túnel (A), acercando los dos electrodos metálicos hasta que se produce un salto al régimen de contacto (B), señalado por una discontinuidad en la señal de fuerzas. Se invierte el sentido del movimiento, aumentando la distancia entre los electrodos, observándose que el comportamiento de la fuerza que es aproximadamente lineal hasta la ruptura del contacto (C) y la vuelta al régimen de túnel. Este ciclo, que es repetible desde un punto de vista estructural pues sólo se forma y se rompe el contacto de un átomo, presenta un comportamiento histerético. Es posible calcular la diferencia entre el trabajo de la formación y el de ruptura, señalado como un área sombreada en la figura. Este área se corresponde con una energía de 0,7 eV. Esta energía es del orden de la energía de cohesión en Au 3,81 eV/átomo aunque menor. El valor del trabajo está en buen acuerdo considerando que el número de enlaces de un átomo de Au es menor en la superficie (3 para la orientación [111]) que si está situado en el interior (donde tiene 12).

Figura 4.63: Formación de una cadena atómica a 4,2 K, que se elonga (línea negra) y se contrae sin que se rompa, invirtiendo el sentido del movimiento al llegar al punto *B*, señalado por un círculo. Es posible distinguir que, durante la contracción, la curva de conductancia y de fuerza es prácticamente igual a la de elongación. Esta región, señaladas por las marcas *A* y *B*, es donde se considera como reversible estructuralmente. Cuando se contrae aún más, es posible apreciar diferencias entre las curvas de conductancia y fuerza. La marca *C* corresponde al punto de inicio de la cadena.



Se ha calculado el valor medio de la fuerza ($\langle F \rangle$) y el área bajo la curva durante el elongación (W_e) y la contracción (W_c). Por un lado, se han considerado las partes del ciclo comunes a la contracción y a la elongación, que en el caso de la evolución que se muestra en la figura 4.63 van del punto de la curva donde empieza la cadena (*C*), al punto donde se invierte el sentido del ciclo (*B*) hasta volver durante la contracción al punto *C*. Por otro lado, se han analizado las partes de esos ciclos en las que los valores de la conductancia y de la fuerza siguen una evolución similar, que en el caso de la figura 4.63 se corresponde con la región entre los puntos *A* y *B*.

Para comparar los resultados obtenidos durante el ciclo de elongación y contracción, podemos utilizar un modelo parecido al de los nanocontactos. Las deformaciones durante el ciclo de contracción y elongación dependen de la deformación de la estructura. Esta deformación se manifiesta en la señal de fuerzas como etapas elásticas aproximadamente lineales y saltos bruscos. Si no existiera el término de superficie, estas deformaciones darían lugar a fuerzas de la forma $F = -k\delta z$, que está centrada alrededor de $F = 0$ N. Aunque la dependencia exacta es distinta en cada estructura, cuando ocurre una situación donde se deforman las mismas estructuras de la misma forma, las fuerzas obtenidas deben de ser de igual magnitud pero de signo opuesto. Por tanto, la fuerza media a lo largo del ciclo durante la contracción y elongación de la estructura, sería cero. Sin embargo,

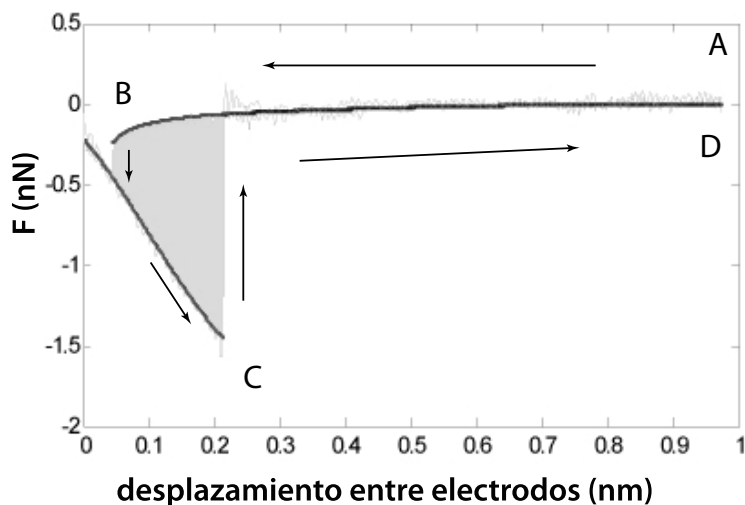


Figura 4.64: Ciclo de formación y ruptura de un contacto de Au. Se parte desde el régimen de túnel (A) disminuyendo la distancia entre los electrodos hasta que se produce el salto al contacto (B) tras lo que se invierte el sentido del ciclo. el contacto de un átomo se elonga hasta su ruptura (C), y se vuelve al régimen de túnel hasta volver a alcanzar la separación original(D). El área sombreada corresponde a un trabajo de 0,7 eV.

un término debido a un cambio de la superficie provocaría una fuerza de tracción, independientemente de si el movimiento es de contracción o elongación, estando sobreimpuesta a las de la deformación de la estructura, con $F_{\text{sup}} = -\gamma (\delta S / \delta l)$.

Los resultados del análisis de 34 ciclos donde se registró la conductancia y la fuerza en cadenas que se han elongado una longitud de 0,5 nm, para después contraerse hasta valores de conductancia de $G = 15G_0$. Del análisis de las curvas de fuerza de estos ciclos se han obtenido los resultados que se muestran en la figura 4.65. De entre estos ciclos de elongación y contracción, se han seleccionado 21 ciclos que presentan un comportamiento estructuralmente reversible, similar al mostrado en la figura 4.63. En los ciclos, se halla la fuerza media durante la elongación y la contracción de una cadena atómica. Tanto en el caso de un ciclo estructuralmente reversible como cuando se considera toda la región, el valor medio de la fuerza durante la contracción y la elongación es $\langle F \rangle = -1,0 \pm 0,2$ nN. En el caso de los ciclos estructuralmente reversibles, donde las fuerzas son casi indistinguibles en la

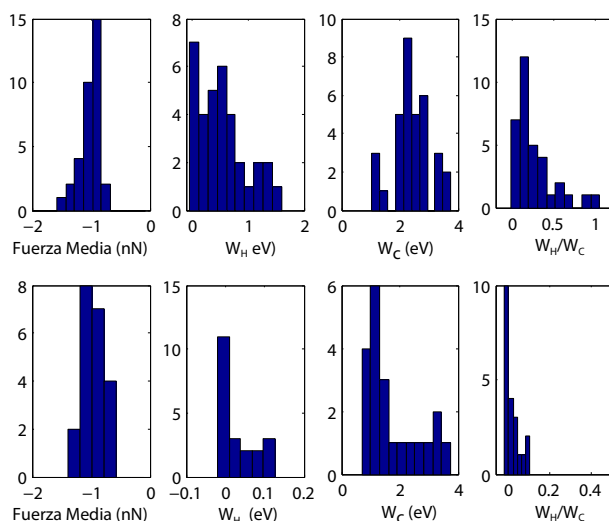


Figura 4.65: La fila superior corresponde a los histogramas de 34 ciclos de elongación y contracción de cadenas atómicas. La fila inferior corresponde al análisis de 21 ciclos en la región estructuralmente reversible. Las columnas corresponden (de izquierda a derecha) a valor absoluto de la media de la fuerza durante la elongación y la contracción, al valor absoluto del trabajo asociado a la histéresis de la curva de fuerzas (W_H), al trabajo asociado a la parte de contracción del ciclo (W_C) y a la relación entre estos dos últimos valores.

contracción y elongación, se puede relacionar el valor medio de la fuerza con la contribución debida al cambio de la superficie de la cadena.

El cálculo de γ en las cadenas resulta delicado. En primer lugar no está claro cual es la superficie asociada a una cadena. Si se considera que el cambio de esta superficie es como la de un cilindro, es posible hallar $\delta S = \pi R \delta l$, donde se ha aplicado la condición de conservación del volumen ($\delta V = 0$). En segundo lugar, no está perfectamente definido el radio de un contacto de un átomo. Para hallar el γ se considera el cambio de la superficie de un cilindro de radio $R = 0,125$ nm, la mitad de la distancia entre los átomos de la cadena [23]. El valor de la tensión superficial es $\gamma = 2,6 \pm 0,5$ N/m, que está en buen acuerdo con el resultado del modelo propuesto para los nanocontactos.

En la fila superior de la figura 4.65 se muestra el valor del trabajo encerrado en la curva de histéresis, $W_e - W_c$. El signo indica que se hace trabajo sobre el sistema. Es posible distinguir un pico para valores menores que 0,2 eV, otro

para valores a 0,5 eV, y otro peor definido a 1,3 eV. Estos valores son cercanos a los múltiplos del trabajo que se disipa durante la formación y ruptura de un contacto atómico 0,7 eV [7], por lo que sería posible atribuirlos a un cambio de las configuraciones atómicas asociadas la formación y rotura de un proceso similar. Sin embargo, el trabajo asociado al mismo proceso en las regiones donde el ciclo es estructuralmente reversible es menor que 0,1 eV, lo que apoya la suposición de que se exploran las mismas configuraciones atómicas.

El trabajo realizado durante la contracción presenta valores agrupados en torno a 1,1, 2,4, y 3,5 eV. Estos valores dependen de la longitud del ciclo y por tanto son distintos en los dos conjuntos, siendo mayor en las curvas no reversibles que los ciclos reversibles pues estos tienen una longitud de 0,5 nm. El trabajo realizado durante la contracción tiene la mayoría de valores en torno a 2,4 eV. Dado que la longitud de la región de estos ciclos es cercana a 0,45 nm, y que la distancia entre átomos de la cadena es (0,25 nm), es posible concluir que en una cadena el trabajo es del orden de 1,3 eV/átomo durante la contracción.

De la relación entre W_H y W_c se observa que la energía que se disipa durante la formación y contracción de una cadena durante los ciclos estructuralmente reversibles es menor que el 10 %, mientras que en general, puede constituir hasta el 100 %.

4.5 CONCLUSIONES

No es sino en los cuerpos sólidos más pequeños cuando la contribución de la energía de superficie a sus propiedades mecánicas se manifiesta de forma espectacular. Hemos estudiado este fenómeno en nanopuentes metálicos y cadenas atómicas de oro. Encontramos que para tamaño inferior al correspondiente a unos pocos átomos (0,4 nm) las fuerzas atribuibles a la superficie son, si no completamente dominantes, sí relevantes.

Proponemos un modelo basado en la mecánica de medios continuos que, aunque cuantitativamente exacto, resulta cualitativa y semi-cuantitativamente ilustrativo. El modelo permite determinar un valor para el coeficiente de tensión superficial (2 N/m), que es próximo, aunque superior, al que se obtiene en experimentos con oro en estado líquido (1,12 N/m).

Para el puente sólido más pequeño, la cadena de átomos de oro, la situación es especial y sorprendente. Encontramos que durante su fabricación y deformación mecánica, la fuerza aplicada siempre es de tensión, ya sea durante su elongación o contracción. Esto se debe a que la contribución a la fuerza total correspondiente al cambio de superficie (1 nN) es siempre superior a la correspondiente a la deformación del volumen ($\pm 0,7$ nN). Esta situación peculiar hace que, en cierta medida, el comportamiento mecánico

de la cadena sea similar al de un líquido, aunque se trate de un sólido. En ocasiones, durante un ciclo cerrado de elongación y contracción de la cadena, las sucesivas configuraciones de los átomos se repiten. En estos casos el trabajo de deformación es mínimo como correspondería a un ciclo casi reversible.

CONCLUSIONES

El Microscopio de Efecto Túnel (STM) y el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM), cuando son adaptados para trabajar en un entorno criogénico ($T \leq 4,2$ K), son dos herramientas excepcionalmente sensibles a las propiedades locales de las superficies. Además, estas herramientas reúnen las características de estabilidad necesaria (< 1 pm) para fabricar y manipular estructuras atómicas individuales, y permiten realizar experimentos de alta resolución que estudian las propiedades mecánicas y del transporte electrónico en nanocontactos metálicos y cadenas atómicas.

En particular, para llevar a cabo una parte de estos experimentos se han incorporado al laboratorio la técnica de la unión de rotura controlada mecánicamente (MCBJ), capaz de trabajar a bajas temperaturas ($T \leq 4,2$ K). Esta técnica reúne ciertas ventajas con respecto a las técnicas de microscopía. La MCBJ proporciona dos nuevas superficies para la fabricación y estudio de las propiedades de los nanocontactos. Cuando esta técnica es utilizada en un entorno criogénico, se minimiza la exposición de dichas superficies a posibles contaminantes, lo que es crucial cuando se estudian las propiedades de las nanoestructuras metálicas. Entre sus características se encuentra una estabilidad mecánica excepcional, lo que permite que, una vez formados los contactos atómicos puedan ser estudiados durante horas.

Se han analizado las propiedades del transporte electrónico en nanocontactos metálicos en el estado superconductor, que dependen de los coeficientes de transmisión de los canales de conductancia. La distribución estadística de estos coeficientes se ha determinado por primera vez en nanocontactos de Pb con conductancias de hasta $G \approx 15G_0$. Esta distribución es sorprendentemente parecida a la de un conductor metálico en el régimen difusivo. Este resultado se puede explicar en contactos tan pequeños con la ayuda de cálculos teóricos *tight binding*, y es atribuible a las características químicas del Pb que determinan los canales de conductancia abiertos. Además, se ha analizado el posible efecto del grado de cristalinidad del nanocontacto y su influencia en la distribución de valores de estos coeficientes. Los efectos derivados del grado de cristalinidad sobre la distribución se suavizan debido a la naturaleza química del Pb que hace que existan muchos canales con valores de transmisión intermedios, lo que está en buen acuerdo con los resultados que se obtienen de los cálculos teóricos.

Se ha determinado por primera vez el papel que juega la tensión superficial en el comportamiento mecánico de cadenas atómicas y contactos de tamaño nanométrico a bajas temperaturas. Para ello se ha utilizado un microscopio combinado AFM/STM, que es capaz de proporcionar una medida simultánea con alta resolución de las propiedades mecánicas y del transporte electrónico. Se ha encontrado que cuando los nanocontactos presentan un tamaño inferior al de unos pocos átomos (0,4 nm), están sometidos a fuerzas de tensión, atribuibles al cambio de superficie.

En estas nanoestructuras metálicas es posible obtener, de las propiedades de transporte electrónico, que están determinadas por la región más estrecha del contacto, una estimación de la forma de los mismos. Cuando esta forma se relaciona con la medida simultánea de fuerzas, proporciona un procedimiento para estimar el valor del coeficiente de tensión superficial, que se ha encontrado con un valor de $\gamma = 2 \text{ N/m}$.

En las cadenas atómicas, que son el nanopuente más fino que se puede construir con átomos, se ha observado que sorprendentemente hay una fuerza de tensión, tanto durante la elongación como durante la contracción de la cadena. El análisis de estos ciclos de elongación y contracción de la cadena ha permitido estudiar los procesos mecánicos en esta nanoestructura, que recuerdan en algunos casos a las deformaciones que tiene lugar en un puente líquido. La fuerza de tensión durante la contracción y la elongación de la cadena es atribuible al cambio en la superficie y tiene un valor de $-1 \pm 0,2 \text{ nN}$. Por tanto, en las cadenas atómicas, la contribución a la fuerza de la deformación del volumen es menor que la asociada al cambio de superficie, que tiene un papel determinante.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Binnig y H. Rohrer, In touch with atoms, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S324–S330 (1999). (Citado en las páginas xi y 3.)
- [2] G. L. Klimchitskaya, U. Mohideen, y V. M. Mostepanenko, Casimir and van der Waals forces between two plates or a sphere (lens) above a plate made of real metals, *Phys. Rev. A* **61**, 062107 (2000). (Citado en las páginas xiii y 20.)
- [3] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, y M. H. Devoret, Conduction Channel Transmissions of Atomic-Size Aluminum Contacts, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535–3538 (1997). (Citado en las páginas xv, 1, 38, 40, 46 y 54.)
- [4] E. Scheer, N. Agraït, J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G. R. Bollinger, J. M. van Ruitenbeek, y C. Urbina, The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact, *Nature* **394**, 154–157 (1998). (Citado en las páginas xv, 1, 39, 44, 46, 50, 54, 62, 79, 93, 94 y 96.)
- [5] J. C. Cuevas, A. Martín-Rodero, y A. L. Yeyati, Hamiltonian approach to the transport properties of superconducting quantum point contacts, *Phys. Rev. B* **54**, 7366–7379 (1996). (Citado en las páginas xv, xvi, 40, 41, 42, 44, 45 y 46.)
- [6] G. Rubio, N. Agraït, y S. Vieira, Atomic-Sized Metallic Contacts: Mechanical Properties and Electronic Transport, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302–2305 (1996). (Citado en las páginas xx, 26, 54, 66, 73, 80, 81, 83, 84, 94 y 96.)
- [7] G. Rubio-Bollinger, P. Joyez, y N. Agraït, Metallic Adhesion in Atomic-Size Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116803 (2004). (Citado en las páginas xxii, 21, 23, 79, 80, 86, 88, 105, 106 y 110.)
- [8] G. Binnig y H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Helvetica Physica Acta* **55**, 726–735 (1982). (Citado en las páginas 1, 3 y 4.)
- [9] G. Binnig, C. F. Quate, y C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986). (Citado en las páginas 1, 3, 19, 26 y 28.)
- [10] N. Agraït, A. L. Yeyati, y J. M. van Ruitenbeek, Quantum properties of atomic-sized conductors, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*

- 377, 81–279 (2003). (Citado en las páginas 1, 16, 33, 70, 73, 76, 77, 83, 87 y 94.)
- [11] A. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. van den Brom, N. Agraït, y J. van Ruitenbeek, Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms, *Nature* **395**, 783 (1998). (Citado en las páginas 1, 73, 82, 85 y 94.)
- [12] H. Ohnishi, Y. Kondo, y K. Takayanagi, Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms, *Nature* **395**, 780–783 (1998). (Citado en las páginas 1, 73, 82 y 94.)
- [13] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, y E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982). (Citado en las páginas 3 y 4.)
- [14] D. Eigler y E. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, *Nature* **344**, 524–526 (1990). (Citado en la página 4.)
- [15] M. F. Crommie, C. P. Lutz, y D. M. Eigler, Imaging Standing Waves in a 2-Dimensional Electron-Gas, *Nature* **363**, 524–527 (1993). (Citado en la página 4.)
- [16] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, y W. Ho, Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule, *Science* **279**, 1907–1909 (1998). (Citado en la página 4.)
- [17] B. Stipe, M. Rezaei, y W. Ho, Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy., *Science* **280**, p1732 – (19980612). (Citado en la página 4.)
- [18] F. Ynduráin, *Mecánica cuántica*, Alianza, Madrid, 1988. (Citado en la página 5.)
- [19] J. Bardeen, Tunnelling from a Many-Particle Point of View, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961). (Citado en la página 5.)
- [20] C. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, volumen 4 de Oxford Series in Optical*, Oxford University Press, New York, 1993. (Citado en las páginas 5, 24 y 27.)
- [21] J. Tersoff y D. R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983). (Citado en la página 7.)

- [22] J. Tersoff y D. R. Hamann, Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985). (Citado en la página 7.)
- [23] C. Untiedt, A. I. Yanson, R. Grande, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, y J. van Ruitenbeek, Calibration of the length of a chain of single gold atoms, *Phys. Rev. B* **66**, 085418 (2002). (Citado en las páginas 9, 10, 55, 83 y 109.)
- [24] S. Vieira, The behavior and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM, *IBM Journal of Research and Development* **30**, 553–556 (1986). (Citado en la página 10.)
- [25] K. Besocke, An easily operable scanning tunneling microscope, *Surface Science* **181**, 145–153 (1987). (Citado en las páginas 11 y 13.)
- [26] C. Dubois, P. Bisson, A. Manuel, Ø. Fischer, y S. Reymond, Compact design of a low temperature XY stage scanning tunneling microscope, *Review of Scientific Instruments* **77**, 043712 (2006). (Citado en las páginas 11 y 13.)
- [27] S. Pan, S. H. Pan, E. Hudson, E. W. Hudson, J. Davis, y J. C. Davis, The refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope, *Review of Scientific Instruments* **70**, p1459 – (19990201). (Citado en las páginas 11 y 12.)
- [28] Stycast 2850 FT mezclado con un 7% en peso del catalizador 24 LV, Emerson & Cumings. (Citado en las páginas 11, 16 y 50.)
- [29] R. Brockenbrough y J. Lyding, Inertial tip translator for a scanning tunneling microscope, *Review of Scientific Instruments* **64**, 2225 (1993). (Citado en la página 13.)
- [30] J. G. Rodrigo, H. Suderow, V. S., E. Bascones, y F. Guinea, Superconducting nanostructures fabricated with the scanning tunneling microscope, *J. Phys. Condens.* **16**, 1151 (2004). (Citado en la página 13.)
- [31] J. W. G. Wildöer, A. J. A. van Roy, H. van Kempen, y C. J. P. M. Harmans, Low-temperature scanning tunneling microscope for use on artificially fabricated nanostructures., *Review of Scientific Instruments* **65**, p2849 – (19940901). (Citado en la página 13.)
- [32] S. Park y C. Quate, Theories of the feedback and vibration isolation systems for the scanning tunneling microscope, *Review of Scientific Instruments* **58**, 2004 (1987). (Citado en la página 14.)

- [33] A. Oliva, E. Anguiano, N. Denisenko, M. Aguilar, y J. Peña, Analysis of scanning tunneling microscopy feedback system, *Review of Scientific Instruments* **66**, 3196 (1995). (Citado en la página 14.)
- [34] M. Aguilar, A. Oliva, y E. Anguiano, The importance of imaging conditions in scanning tunneling microscopy for the determination of surface texture and roughness, *Surface Science* **420**, 275–284 (1999). (Citado en la página 14.)
- [35] J. Moreland y J. W. Ekin, Electron tunneling experiments using Nb-Sn 'break' junctions, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888–3895 (1985). (Citado en la página 15.)
- [36] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, y L. J. de Jongh, Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140–143 (1992). (Citado en la página 16.)
- [37] R. H. M. Smit, *From Quantum Point Contacts to Monatomic Chains: Fabrication and Characterization of the Ultimate Nanowire*, Tesis Doctoral, Universiteit Leiden, 2003. (Citado en la página 16.)
- [38] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, y C. Urbina, Adjustable nanofabricated atomic size contacts, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 108–111 (1996). (Citado en la página 17.)
- [39] A. I. Yanson, *Atomic Chains and Electronic Shells: Quantum Mechanisms for the Formation of Nanowires*, Tesis Doctoral, Universiteit Leiden, 2001. (Citado en la página 18.)
- [40] M. Reed, C. Zhou, C. Muller, T. Burgin, y J. Tour, Conductance of a Molecular Junction, *Science* **278**, 252 (1997). (Citado en la página 18.)
- [41] G. Rubio-Bollinger, C. de las Heras, E. Bascones, N. Agrad't, F. Guinea, y S. Vieira, Single-channel transmission in gold one-atom contacts and chains, *Physical Review B* **67**, 121407 (2003). (Citado en las páginas 19, 83, 94 y 96.)
- [42] A. Valkering, A. Mares, C. Untiedt, K. Gavan, T. Oosterkamp, y J. van Ruitenbeek, A force sensor for atomic point contacts, *Review of Scientific Instruments* **76**, 103903 (2005). (Citado en las páginas 19, 79 y 88.)
- [43] M. Lantz, H. Hug, R. Hoffmann, P. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff, y H. Guntherodt, Quantitative Measurement of

- Short-Range Chemical Bonding Forces, *Science* **291**, 2580 (2001). (Citado en las páginas 19 y 21.)
- [44] F. Giessibl, Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy, *Science* **267**, 68–71 (1995). (Citado en la página 19.)
- [45] A. Socoliuc, E. Gnecco, S. Maier, O. Pfeiffer, A. Baratoff, R. Bennewitz, y E. Meyer, Atomic-Scale Control of Friction by Actuation of Nanometer-Sized Contacts, *Science* **313**, 207–210 (2006). (Citado en la página 19.)
- [46] M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg, y H. W. Zandbergen, Superlubricity of Graphite, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126101 (2004). (Citado en la página 19.)
- [47] R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, y A. Sachrajda, Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by Noncontact Atomic-Force Microscopy, *Physical Review Letters* **94**, 56802 (2005). (Citado en la página 19.)
- [48] F. J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003). (Citado en las páginas 20, 22 y 24.)
- [49] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, 1992. (Citado en la página 21.)
- [50] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, y O. Custance, Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy, *Nature* **446**, 64–67 (2007). (Citado en la página 21.)
- [51] J. Rose, J. Ferrante, y J. Smith, Universal Binding Energy Curves for Metals and Bimetallic Interfaces, *Physical Review Letters* **47**, 675–678 (1981). (Citado en la página 21.)
- [52] R. Garcí'a y R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports* **47**, 197–301 (2002). (Citado en la página 22.)
- [53] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2nd Rev. Edition, Oxford University Press, Oxford, 2007. (Citado en la página 22.)
- [54] G. Rubio, N. Agraït, y S. Vieira, Atomic-Sized Metallic Contacts: Mechanical Properties and Electronic Transport, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302–2305 (1996). (Citado en las páginas 23 y 80.)

- [55] S. Jarvis, M. Lantz, H. Ogiso, H. Tokumoto, y U. Dürig, Conduction and mechanical properties of atomic scale gold contacts, *Applied Physics Letters* **75**, 3132 (1999). (Citado en las páginas 23, 73 y 80.)
- [56] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, y S. Vieira, Mechanical Properties and Formation Mechanisms of a Wire of Single Gold Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001). (Citado en las páginas 23, 26, 86, 87, 88, 96 y 106.)
- [57] T. Shiota, A. I. Mares, A. M. C. Valkering, T. H. Oosterkamp, y J. M. van Ruitenbeek, Mechanical properties of Pt monatomic chains, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77**, 125411 (2008). (Citado en las páginas 23, 79 y 88.)
- [58] G. Meyer y N. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **53**, 1045 (1988). (Citado en la página 25.)
- [59] D. Rugar, H. Mamin, R. Erlandsson, J. Stern, y B. Terris, Force microscope using a fiber-optic displacement sensor, *Review of Scientific Instruments* **59**, 2337 (1988). (Citado en la página 25.)
- [60] G. Neubauer, S. R. Cohen, G. M. McClelland, D. Horne, y C. M. Mate, Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor, *Review of Scientific Instruments* **61**, 2296–2308 (1990). (Citado en las páginas 25 y 26.)
- [61] D. Rugar, H. Mamin, y P. Guethner, Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy, *Applied Physics Letters* **55**, 2588 (1989). (Citado en la página 25.)
- [62] H. Hug, B. Stiefel, P. van Schendel, A. Moser, S. Martin, y H. Güntherodt, A low temperature ultrahigh vacuum scanning force microscope, *Review of Scientific Instruments* **70**, 3625 (1999). (Citado en la página 25.)
- [63] D. Pelekhov, J. Becker, y G. Nunes Jr, Atomic force microscope for operation in high magnetic fields at millikelvin temperatures, *Review of Scientific Instruments* **70**, 114 (1999). (Citado en la página 25.)
- [64] M. Tortonese, H. Yamada, R. Barrett, y C. Quate, Atomic force microscopy using a piezoresistive cantilever, *Solid-State Sensors and Actuators, 1991. Digest of Technical Papers, TRANSDUCERS'91, 1991 International Conference on*, 448–451 (1991). (Citado en la página 25.)
- [65] C. Yuan, E. Batalla, M. Zacher, A. de Lozanne, M. Kirk, y M. Tortonese, Low temperature magnetic force microscope utilizing a piezoresistive

- cantilever, *Applied Physics Letters* **65**, 1308 (1994). (Citado en la página 25.)
- [66] W. Greiner, L. Neise, y H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, 1995. (Citado en la página 27.)
- [67] T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, y D. Rugar, Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity, *Journal of Applied Physics* **69**, 668–673 (1991). (Citado en la página 27.)
- [68] E. Pérez-Enciso, N. Agraït, y S. Vieira, Experimental evidence of nonactivated creep in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics at low temperatures, *Phys. Rev. B* **56**, R2900–R2903 (1997). (Citado en las páginas 29 y 30.)
- [69] Y. V. Sharvin, A possible method for studying Fermi surfaces, *Sov. Phys.-JETP* **21**, 984 (1965). (Citado en las páginas 35, 46 y 77.)
- [70] M. Knudsen, *Kinetic Theory of Gases*, Methuen, Londres, 1934. (Citado en la página 35.)
- [71] M. Buttiker, Scattering theory of current and intensity noise correlations in conductors and wave guides, *Physical Review B (Condensed Matter)* **46**, 12485–12507 (1992). (Citado en la página 36.)
- [72] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, 1995. (Citado en las páginas 37 y 104.)
- [73] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press, New York, 1997. (Citado en la página 37.)
- [74] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957). (Citado en la página 37.)
- [75] R. Landauer, Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970). (Citado en la página 37.)
- [76] W. Schottky, Regarding spontaneous current fluctuation in different electricity conductors, *Annalen Der Physik* **57**, 541–567 (1918). (Citado en la página 38.)
- [77] V. Khlus, Current and Voltage Fluctuations in Microjunctions of Normal and Superconducting Metals, *Sov. Phys. JETP* **66**, 1243 (1987). (Citado en la página 38.)
- [78] H. E. van den Brom y J. M. van Ruitenbeek, Quantum Suppression of Shot Noise in Atom-Size Metallic Contacts, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1526–1529 (1999). (Citado en la página 38.)

- [79] B. Ludoph y J. M. v. Ruitenbeek, Thermopower of atomic-size metallic contacts, *Phys. Rev. B* **59**, 12290–12293 (1999). (Citado en la página 38.)
- [80] B. Ludoph, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, y J. M. van Ruitenbeek, Evidence for Saturation of Channel Transmission from Conductance Fluctuations in Atomic-Size Point Contacts, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1530–1533 (1999). (Citado en la página 38.)
- [81] K. M. Schep y G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3015 (1997). (Citado en las páginas 39 y 61.)
- [82] D. Averin y A. Bardas, AC Josephson Effect in a Single Quantum Channel, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1831–1834 (1995). (Citado en las páginas 40, 41 y 44.)
- [83] E. M. Bratus', V. S. Shumeiko, E. V. Bezuglyi, y G. Wendin, DC-current transport and ac Josephson effect in quantum junctions at low voltage, *Phys. Rev. B* **55**, 12666–12677 (1997). (Citado en las páginas 40, 41 y 44.)
- [84] A. F. Andreev, The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors, *Sov. Phys. JETP* **19**, 1228–1231 (1964). (Citado en la página 41.)
- [85] G. E. Blonder, M. Tinkham, y T. M. Klapwijk, Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion, *Phys. Rev. B* **25**, 4515–4532 (1982). (Citado en la página 41.)
- [86] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity, 2nd Edition*, Dover, Mineola NY, 2004. (Citado en la página 41.)
- [87] E. Bascones y F. Guinea, Direct current through a superconducting two-barrier system, *Phys. Rev. B* **65**, 174505 (2002). (Citado en las páginas 41, 42, 44 y 56.)
- [88] C. Urbina, Comunicación privada. (Citado en la página 46.)
- [89] S. Kirkpatrick, J. Gelatt, C. D., y M. P. Vecchi, Optimization by Simulated Annealing, *Science* **220**, 671–680 (1983). (Citado en las páginas 46 y 49.)
- [90] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, y E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics* **21**, 1087–1092 (1953). (Citado en las páginas 48 y 49.)

- [91] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods, 2nd Edition*, Springer-Verlag, Berlin, 1990. (Citado en la página 49.)
- [92] D. R. Lide, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press, Boca Raton, FL, 85th edición, 2005. (Citado en las páginas 50 y 55.)
- [93] B. Ludoph y J. M. v. Ruitenbeek, Conductance fluctuations as a tool for investigating the quantum modes in atomic-size metallic contacts, *Phys. Rev. B* **61**, 2273–2285 (2000). (Citado en las páginas 54 y 69.)
- [94] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martin-Rodero, G. Rubio-Bollinger, C. Untiedt, y N. Agraït, Evolution of Conducting Channels in Metallic Atomic Contacts under Elastic Deformation, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998). (Citado en las páginas 55, 62 y 79.)
- [95] J. G. Rodrigo, *Conducción Eléctrica en uniones nanoscópicas superconductoras*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1994. (Citado en la página 58.)
- [96] R. Cron, *Les contacts atomiques: un banc d'essai pour la physique mésoscopique*, Tesis Doctoral, Université Paris 6, 2001. (Citado en la página 58.)
- [97] O. M. Dorokhov, *JETP Lett.* **36**, 318 (1982). (Citado en la página 60.)
- [98] C. W. J. Beenakker, Random-matrix theory of quantum transport, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731–808 (1997). (Citado en la página 60.)
- [99] M. Henny, H. Birk, R. Huber, C. Strunk, H. Bachtold, M. Kruger, y C. Schonenberger, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 773–775 (1997). (Citado en la página 60.)
- [100] R. J. Schoelkopf, P. J. Burke, A. A. Kozhevnikov, D. E. Prober, y M. J. Rooks, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3370 (1997). (Citado en la página 60.)
- [101] C. Sirvent, J. G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo, y F. Flores, Conductance step for a single-atom contact in the scanning tunneling microscope: Noble and transition metals, *Phys. Rev. B* **53**, 16086–16090 (1996). (Citado en la página 62.)
- [102] L. de la Vega, *Transporte electrónico en contacto y cadenas atómicas: Efectos de la estructura y de la interacción electrón-fonón*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2006. (Citado en las páginas 62 y 69.)

- [103] C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira, y N. Agraït, Fabrication and characterization of metallic nanowires, *Phys. Rev. B* **56**, 2154–2160 (1997). (Citado en las páginas 66, 67, 89, 91 y 98.)
- [104] B. Ludoph, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, y J. M. van Ruitenbeek, Evidence for Saturation of Channel Transmission from Conductance Fluctuations in Atomic-Size Point Contacts, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1530–1533 (1999). (Citado en la página 69.)
- [105] J. J. Riquelme, L. de la Vega, A. Levy Yeyati, N. Agraït, A. Martín-Rodero, y G. Rubio-Bollinger, Distribution of conduction channels in nanoscale contacts: Evolution towards the diffusive limit, *EPL (Europhysics Letters)* **70**, 663–669 (2005). (Citado en la página 71.)
- [106] N. Agraït, G. Rubio, y S. Vieira, Plastic Deformation of Nanometer-Scale Gold Connective Necks, *Physical Review Letters* **74**, 3995–3998 (1995). (Citado en las páginas 73, 81, 95 y 96.)
- [107] A. Stalder y U. Dürig, Study of yielding mechanics in nanometer-sized Au contacts, *Applied Physics Letters* **68**, 637 (1996). (Citado en las páginas 73, 81 y 95.)
- [108] J. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. Kohanoff, F. Di Tolla, y J. Soler, The puzzling stability of monatomic gold wires, *Surface science* **426**, 441–446 (1999). (Citado en la página 73.)
- [109] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Corso, y F. Di Tolla, String Tension and Stability of Magic Tip-Suspended Nanowires, *Science* **291**, 288–290 (2001). (Citado en la página 73.)
- [110] P. Buffat y J. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Physical Review A* **13**, 2287–2298 (1976). (Citado en la página 73.)
- [111] F. Baletto y R. Ferrando, Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects, *Reviews of Modern Physics* **77**, 371–423 (2005). (Citado en la página 73.)
- [112] S. Timoshenko y J. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, New York, 1951. (Citado en la página 75.)
- [113] M. Sadd, *Elasticity: Theory, Applications, and Numerics*, Academic Press, 2005. (Citado en la página 75.)

- [114] J. Frenkel, Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper, *Z. Phys.* **37**, 572–609 (1926). (Citado en la página 76.)
- [115] N. Agraït, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, y S. Vieira, Onset of Energy Dissipation in Ballistic Atomic Wires, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002). (Citado en la página 76.)
- [116] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, y R. J. Colton, Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture, *Science* **248**, 454–461 (1990). (Citado en las páginas 76, 81 y 84.)
- [117] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, y L. J. de Jongh, Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction, *Physica C* **191**, 485–504 (1992). (Citado en la página 77.)
- [118] J. K. Gimzewski y R. Möller, Transition from the tunneling regime to point contact studied using scanning tunneling microscopy, *Physica B* **36**, 1284 (1987). (Citado en la página 77.)
- [119] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García, y V. T. Binh, Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1852–1855 (1993). (Citado en la página 77.)
- [120] N. Agraït, J. G. Rodrigo, y S. Vieira, Conductance steps and quantization in atomic-size contacts, *Phys. Rev. B* **47**, 12345–12348 (1993). (Citado en la página 77.)
- [121] L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, y J. K. Nørskov, Quantised Conductance in an Atom-Sized Point Contact, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2251–2254 (1994). (Citado en la página 77.)
- [122] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, y F. Besenbacher, Quantized conductance in atom-sized wires between two metals, *Phys. Rev. B* **52**, 8499–8514 (1995). (Citado en la página 77.)
- [123] Z. Gai, Y. He, H. Yu, y W. S. Yang, Observation of conductance quantization of ballistic metallic point contacts at room temperature, *Phys. Rev. B* **53**, 1042–1045 (1996). (Citado en la página 77.)
- [124] N. Ashcroft y N. Mermin, *Solid state physics*, Holt, Rinehart and Winston New York, 1976. (Citado en la página 77.)

- [125] U. Dürig, O. Züger, y D. W. Pohl, Observation of metallic adhesion using the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 349–352 (1990). (Citado en la página 79.)
- [126] F. Giessibl, High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork, *Applied Physics Letters* **73**, 3956 (1998). (Citado en la página 79.)
- [127] J. Rycken, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, y K. Ensslin, A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields, *Review of Scientific Instruments* **70**, 2765 (1999). (Citado en la página 79.)
- [128] R. Smit, R. Grande, B. Lasanta, J. Riquelme, G. Rubio-Bollinger, y N. Agraït, A low temperature scanning tunneling microscope for electronic and force spectroscopy, *Review of Scientific Instruments* **78**, 113705 (2007). (Citado en la página 79.)
- [129] T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse, y N. Tanaka, Cross-sectional time-resolved high-resolution transmission electron microscopy of atomic-scale contact and noncontact-type scanings on gold surfaces, *Phys. Rev. B* **55**, R7398–R7401 (1997). (Citado en la página 81.)
- [130] V. Rodrigues, T. Fuhrer, y D. Ugarte, Signature of Atomic Structure in the Quantum Conductance of Gold Nanowires, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124–4127 (2000). (Citado en la página 81.)
- [131] N. Agraït, J. G. Rodrigo, G. Rubio, C. Sirvent, y S. Vieira, Plastic-Deformation In Atomic Size Contacts, *Thin Solid Films* **253**, 199–203 (1994). (Citado en la página 81.)
- [132] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, y J. M. van Ruitenbeek, Common Origin for Surface Reconstruction and the Formation of Chains of Metal Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102– (2001). (Citado en las páginas 83 y 85.)
- [133] W. Thijssen, D. Marjenburgh, R. Bremmer, y J. van Ruitenbeek, Oxygen-Enhanced Atomic Chain Formation, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 26806 (2006). (Citado en la página 83.)
- [134] E. Anglada, J. Torres, F. Yndurain, y J. Soler, Formation of Gold Nanowires with Impurities: A First-Principles Molecular Dynamics Simulation, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 96102 (2007). (Citado en la página 83.)

- [135] J. J. Palacios, A. J. Pérez-Jiménez, E. Louis, E. SanFabián, y J. A. Vergés, First-principles approach to electrical transport in atomic-scale nanostructures, *Phys. Rev. B* **66**, 035322 (2002). (Citado en la página 83.)
- [136] N. V. Skorodumova y S. I. Simak, Stability of gold nanowires at large Au-Au separations, *Phys. Rev. B* **67**, 121404 (2003). (Citado en la página 83.)
- [137] S. Bahn, N. Lopez, J. Nørskov, y K. Jacobsen, Adsorption-induced restructuring of gold nanochains, *Phys. Rev. B* **66**, 81405 (2002). (Citado en la página 83.)
- [138] S. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, y D. Galvão, Contaminants in Suspended Gold Chains: An Ab Initio Molecular Dynamics Study, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216103 (2004). (Citado en la página 83.)
- [139] H. Hakkinen, R. Barnett, y U. Landman, Gold nanowires and their chemical modifications, *The Journal of physical chemistry. B, materials, surfaces, interfaces & biophysical* **103**, 8814–8816 (1999). (Citado en la página 83.)
- [140] E. Scheer, W. Belzig, Y. Naveh, M. Devoret, D. Esteve, y C. Urbina, Proximity Effect and Multiple Andreev Reflections in Gold Atomic Contacts, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 284–287 (2001). (Citado en la página 83.)
- [141] R. Lynden-Bell, Computer Simulations of Fracture at the Atomic Level, *Science* **263**, 1704–1705 (1994). (Citado en la página 84.)
- [142] E. da Silva, A. da Silva, y A. Fazzio, How Do Gold Nanowires Break?, *Physical Review Letters* **87**, 256102 (2001). (Citado en la página 87.)
- [143] E. da Silva, F. Novaes, A. da Silva, y A. Fazzio, Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires, *Phys. Rev. B* **69**, 115411 (2004). (Citado en la página 87.)
- [144] J. Torres y J. Sáenz, Conductance and Mechanical Properties of Atomic-Size Metallic Contacts: A Simple Model, *Physical Review Letters* **77**, 2245–2248 (1996). (Citado en la página 91.)
- [145] J. Torres, J. Pascual, y J. Sáenz, Theory of conduction through narrow constrictions in a three-dimensional electron gas, *Physical Review B* **49**, 16581–16584 (1994). (Citado en las páginas 93, 101 y 104.)
- [146] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996. (Citado en la página 101.)

- [147] J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, T. C. M. Govaert, R. Hesper, y J. M. van Ruitenbeek, One-atom point contacts, *Phys. Rev. B* **48**, 14721–14274 (1993). (Citado en la página 106.)